

# Resumen

La circona o dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) es una cerámica con numerosas aplicaciones debido a una buena combinación de propiedades. En particular, el material  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -TZP ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  *stabilized tetragonal zirconia polycrystal*) es reconocido por sus propiedades mecánicas excelentes debido al efecto estabilizante de la itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). La itria estabiliza la estructura cristalina del  $\text{ZrO}_2$  en su fase tetragonal a temperatura ambiente creando así un material con propiedades mecánicas interesantes. Además, la fase tetragonal se transforma a monoclinica con la influencia de tensiones aplicadas (como, por ejemplo, la propagación de una fisura), resultando en un aumento de volumen que superpone tensiones de compresión sobre el extremo de la fisura, bajando así la velocidad de propagación del defecto y aumentando la tenacidad. Una de las aplicaciones principales de la circona estabilizada con itria es la utilización como biomaterial en implantes ortopédicos.

Sin embargo, la degradación del material y la disminución importante de su tenacidad y resistencia están aceleradas a temperaturas entre 100°C y 400°C en ambiente húmedo. Es decir, el fenómeno de transformación de fase no sólo refuerza al material (por transformación de fase) sino es también el origen del envejecimiento en dichos ambientes. El envejecimiento in-vivo de la circona utilizada en implantes se caracteriza por un desarrollo superficial de microfisuras, un aumento volumétrico de los granos, y por tanto un desgaste superficial, llevando a un aumento de la rugosidad y a una liberación de partículas en el cuerpo humano. La transformación comienza y se propaga desde la superficie.

En 1985, se propuso <sup>[18]</sup> que un dopaje superficial con ceria ( $\text{CeO}_2$ ) puede mejorar la estabilidad térmica de la circona estabilizada con 3% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3Y-TZP). Este proyecto tiene por fin caracterizar los efectos de una modificación superficial del 3Y-TZP en la resistencia a la degradación hidrotérmica. Del estudio de varias condiciones de tratamiento de 3Y-TZP con ceria se ha determinado que con el aumento de la temperatura y el tiempo de tratamiento se produce una disminución de la dureza y un crecimiento del tamaño de los granos y de la tenacidad. Además, el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento induce una disminución del porcentaje de fase monoclinica después de la degradación hidrotérmica.





# Índice

Resumen.....	1
1. Introducción .....	5
1.1. La Circona .....	5
1.2. Sistema binario $Y_2O_3-ZrO_2$ .....	8
1.3. Sistema binario $CeO_2-ZrO_2$ .....	10
1.4. Sistema ternario $CeO_2-Y_2O_3-ZrO_2$ .....	12
1.5. Degradación hidrotérmica de la circona .....	14
1.6. Dopaje superficial de $CeO_2$ .....	16
2. Experimental .....	19
2.1. Preparación de la muestras.....	19
2.2. Dopaje .....	21
2.3. Proceso de degradación hidrotérmica .....	23
2.4. Caracterización de la microestructura .....	24
2.4.1. AFM, SEM .....	24
2.4.2. Espectroscopia de rayos X.....	28
2.4.3. Microsondas.....	30
2.5. Caracterización mecánica .....	31
2.5.1. Indentación y nanoindentación .....	31
2.5.2. Dureza .....	33
2.5.3. Tenacidad .....	35
3. Resultados.....	39
3.1. Microestructura .....	39
3.2. EDS .....	42
3.3. Microsonda .....	43
3.4. Rayos X .....	46
3.5. Indentación y nanoindentación .....	54
Conclusiones .....	56
Coste económico.....	58
Impacto medioambiental .....	58
Bibliografía.....	61





# 1. Introducción

---

## 1.1. La Circona

La combinación de materiales duros es cada vez más utilizada por el conjunto cabeza/articulación de implantes ortopédicos. Este interés se explica por la reducción del desgaste y de la liberación de partículas generalmente asociadas con la combinación de polímero y aleación metálica. Para asegurar una fiabilidad del implante, el requisito más importante para un biomaterial es la ausencia de una interacción inapropiada entre la prótesis y el cuerpo humano durante un tiempo de vida largo <sup>[1]</sup>. La utilización de alúmina en la primera generación de prótesis fue remplazada poco a poco por la utilización de circona que tiene mejores propiedades mecánicas <sup>[2]</sup>. A partir de entonces, la circona tetragonal policristalina estabilizada con itria se ha utilizado de forma generalizada para aplicaciones ortopédicas, tal como las prótesis de cadera debido a su único equilibrio de dureza y resistencia <sup>[1,3]</sup>. Actualmente, existen más de 600 000 prótesis de circona implantadas en el mundo <sup>[3]</sup>.

En 2001, numerosos episodios de rotura de prótesis de cabeza femoral alarmaron a los científicos sobre el problema de degradación de la circona en medio húmedo. Este tipo de fractura produce inmediatamente reacciones locales en el tejido muscular, las cuales necesitan intervención médica <sup>[4,3]</sup>. Estas roturas causaron una disminución de la utilización de la circona en las prótesis y un aumento del interés sobre el comportamiento *in vivo* de dicha cerámica. Se atribuye las fracturas del material a una degradación de su estructura en medio húmedo <sup>[3]</sup>. En este trabajo nos interesamos en los efectos del dopaje superficial con óxido de ceria ( $\text{CeO}_2$ ) sobre el envejecimiento de la circona en presencia de agua, con el objetivo de establecer si este óxido puede favorecer la resistencia del material a la degradación hidrotérmica.

El óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), o circona, es un material con elevada dureza (dureza Vickers = 12GPa <sup>[17]</sup>), un alto módulo elástico (>200GPa), un bajo coeficiente de fricción y una alta temperatura de fusión (2715°C). Otras propiedades apreciadas son su estabilidad en medios químicamente agresivos, su resistencia a alta temperatura y su resistencia a la abrasión <sup>[5]</sup>. Todas estas propiedades hacen de la circona un material interesante para la ingeniería y han propiciado la investigación para mejorar su comportamiento mecánico <sup>[5]</sup>.



A presión atmosférica, la estructura cristalina de la circona pura presenta tres polimorfismos bien definidos: monoclinico (m), tetragonal (t) y cúbico (c) como muestra la figura 1.1.1. A temperatura ambiente, la fase es monoclinica. Cuando aumenta la temperatura, la fase transforma a tetragonal a aproximadamente 1170°C y después a la estructura cúbica del tipo de la fluorita a 2370°C, finalmente fundiendo a 2716°C <sup>[6]</sup>. Esta transformación es reversible y empieza a 950°C con el enfriamiento.

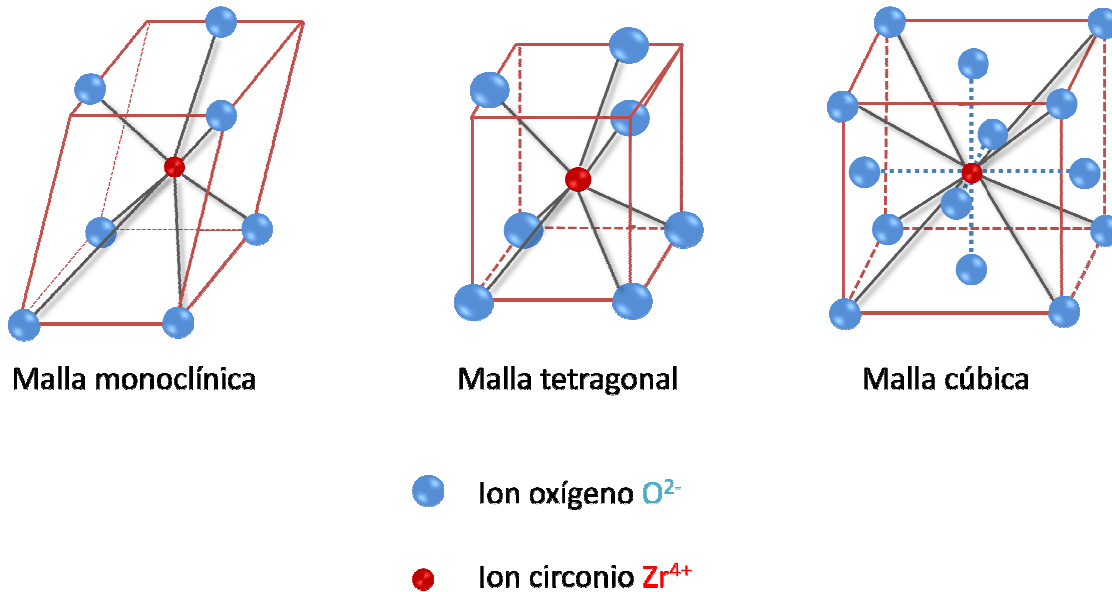


Figura 1.1.1: los tres polimorfismos de la circona <sup>[7]</sup>

Estas transformaciones de red son martensíticas. Son adifusionales (sólo hay desplazamientos en la red de menos de una distancia atómica) y implican un cambio de forma. Ocurren atéricamente, es decir, se producen inmediatamente con un cambio de temperatura independientemente del tiempo de permanencia a la nueva temperatura. Los cambios de volumen durante el enfriamiento en asociación con estas transformaciones son suficientes para producir un fuerte microagrietamiento del material puro y hacerlo inapropiado para aplicaciones en las que se requiera un mínimo de resistencia mecánica. La transformación de fase cúbica a tetragonal genera un aumento de volumen de 2,31% y la de tetragonal a monoclinica crea un aumento de 4,5% <sup>[6]</sup>.

Investigaciones previas sobre las aplicaciones de la circona llevaron al desarrollo de tres materiales diferentes siendo cada uno referenciado mediante unos términos ampliamente utilizados. Los dos primeros tienen por lo menos dos fases con una proporción

de fase tetragonal menor (dispersada o precipitada) <sup>[6]</sup>. La *circona parcialmente estabilizada* PSZ (Partially Stabilized Zirconia) consiste en una matriz cúbica con precipitados tetragonales <sup>[8]</sup>. Las *cerámicas endurecidas por circona* ZTC (Zirconia Toughened Ceramics) están caracterizadas por una dispersión de partículas de circona dentro de una matriz como alúmina <sup>[6]</sup>. La tercera estructura de interés general es comúnmente denominada *circona tetragonal policristalina* (TZP) y presenta cerca de 100% de fase tetragonal a temperatura ambiente <sup>[4,5]</sup>.

La fase tetragonal de la circona es la principal responsable del aumento de la tenacidad, así pues es necesario estabilizar esta fase a la temperatura de utilización, generalmente cerca de la temperatura ambiente o debajo de 1200°C <sup>[8]</sup>. Con el fin de estabilizar parcialmente la circona en su fase tetragonal se utilizan óxidos<sup>[7]</sup>.

En 1972, la ingeniería cerámica empezó a descubrir que alear circona con óxidos de valencia más baja como CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, desfavorece la fase *m* a temperatura ambiente y favorece las estructuras *c\** y *t\** que son más simétricas (indicando con el asterisco la metastabilidad) <sup>[9]</sup>. Estas fases *c\** y *t\** son análogas a las de la circona pura excepto que tienen iones dopantes substituidos en los sitios de Zr<sup>4+</sup> (posicionados de manera aleatoria<sup>[16]</sup>) y poseen una fracción de sitios de oxígenos libres para conservar la neutralidad de la carga<sup>[9]</sup>.

Con el fin de obtener una estabilización cúbica completa, hace falta una cantidad de dopante importante. En el caso de una estabilización con itria, 8% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crean una vacancias de oxígeno para cada dos iones de itria <sup>[6]</sup>. La estabilización parcial de la circona tetragonal ocurre con una concentración de 2-5% molar de dopante, el porcentaje depende de la talla de los granos. La movilidad de los cationes en la circona es bastante baja y las vacancias de oxígeno están localmente ordenadas, así las fases meta estables *c\** y *t\** tienen una estabilidad prolongada a temperatura ambiente. Existen tres mecanismos de estabilización de la fase tetragonal con los estabilizantes más comunes <sup>[9]</sup>:

- dopantes originando vacancia de oxígeno, los cuales son generalmente trivalentes (por ejemplo, Gd<sup>3+</sup>, F<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> y Y<sup>3+</sup>);
- dopantes tetravalentes que están sub-dimensionados o sobredimensionados según el catión oxidado (por ejemplo Ti<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>);
- dopantes resultando en compensación de las cargas (YNbO<sub>4</sub>, YTaO<sub>4</sub>).



Otro método de estabilización (menos común) implica tensiones de compresión en la matriz tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ), en este mecanismo los granos tetragonales están rodeados de materiales no transformados <sup>[6]</sup>. Generalmente, la circona utilizada para el sector biomédico contiene 3mol% de itria (3Y-TZP) como estabilizante de la fase tetragonal a temperatura ambiente.

## 1.2. Sistema binario $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

La figura 1.2.1 muestra las composiciones en el diagrama de equilibrio binario itria-circona en el rango 0-10% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . El TZP, o *tetragonal zirconia polycrystal*, obtenida con una composición de 2 a 3% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presenta una microestructura de granos tetragonales de talla micrométrica. La circona parcialmente estabilizada o PSZ, con 5 a 8mol% de itria, se compone de fase cúbica con precipitados tetragonales transformables que actúan incrementando la tenacidad y la resistencia, es decir, actúan como reforzamientos mecánicos <sup>[8]</sup>.

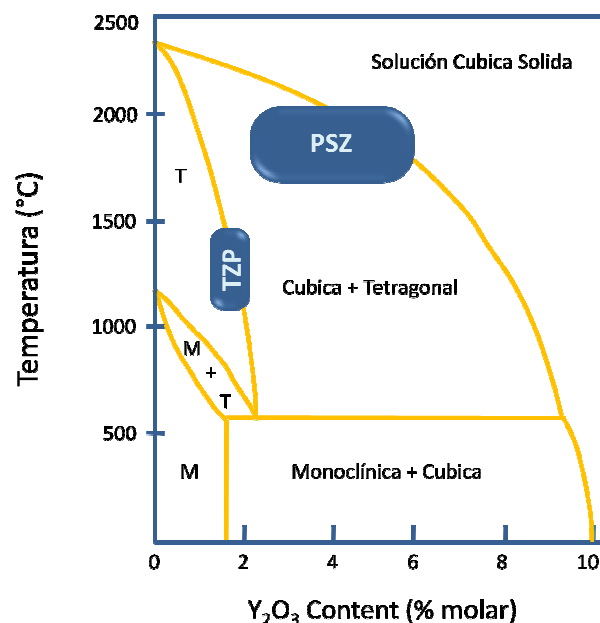


Figura 1.2.1: diagrama de fases para el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  <sup>[8]</sup>

Aumentar la cantidad de estabilizante sube el porcentaje de fase cúbica en el material. La estructura cúbica no se transforma, pues no participa en el fortalecimiento ni en la degradación del material. Por lo tanto, incrementar la cantidad de dopante provoca al mismo tiempo una mejor resistencia a la degradación así como una menor resistencia a las



fisuras. Con el fin de encontrar las mejores propiedades mecánicas, se utiliza un porcentaje de estabilizante bastante bajo. Una concentración de 3% molar de  $Y_2O_3$  es una buena solución ya que crea un porcentaje de fase cúbica, bastante bajo para garantizar buenas propiedades mecánicas <sup>[9]</sup>.

Fuera del equilibrio (haciendo un recocido a 1400°C y un temple) se obtiene una fase  $t'$  vía una transformación  $c \rightarrow t$  displaciva y sin difusión. En general, contiene más  $Y_2O_3$  que la fase de equilibrio  $t$  y no es origen de una transformación  $t \rightarrow m$  <sup>[8,5]</sup>. Las vacancias de aniones son importantes en la descomposición espinodal de la fase  $t'$  a las fases  $c$  y  $t$  ( $t' \rightarrow c + t$ ) para estabilizar la fase  $c$ . Un mol de itria introduce un mol de vacancias de aniónicas. Para mejorar la estabilidad contra la degradación hace falta aumentar la cantidad de vacancias <sup>[10]</sup>.

Las propiedades mecánicas de 3Y-TZP dependen fuertemente del tamaño de grano. En 1977, se observó <sup>[11,12]</sup> que una circona de tamaño de grano fino ( $<0.5\mu m$ ) combinada con una concentración baja de estabilizante  $Y_2O_3$  puede presentar hasta 98% de fase tetragonal meta estable según las condiciones de sinterización. La tabla 1.2.2 presenta las características principales de dos grados de Y-TZP con 3% molar de  $Y_2O_3$  con un tiempo y una temperatura de sinterización diferentes.

Polvo de partida (Tosoh, Tokyo)	Condiciones de sinterización	Composición de fases	Tamaño medio de grano ( $\mu m$ )	Resistencia (MPa)	$K_{IC}$ ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )
<b>TZ-3YB</b>	1500°C/2h	~100% t	0.31	1021	4.45
<b>TZ-3YSB</b>	1550°C/4h	~100% t	0.44	914	4.76

Tabla 1.2.1: características principales de dos tipos de 3Y-TZP con la misma composición química <sup>[13]</sup>

Otras investigaciones revelaron que por encima de un tamaño de grano crítico ( $\sim 0.52\mu m$ ), 3Y-TZP es menos estable y más susceptible a una transformación  $t \rightarrow m$  espontánea. Se producen microfisuras, las cuales exponen los granos tetragonales superficiales al fenómeno de envejecimiento, resultando en una degradación catastrófica <sup>[9,14,15]</sup>. Por debajo de este tamaño crítico, la velocidad de transformación es más baja, alcanzando una tenacidad y una resistencia importantes <sup>[11,13]</sup>. Así, para evitar la transformación de fase  $t \rightarrow m$  es necesario obtener una circona con granos de talla inferior al tamaño crítico <sup>[15]</sup>. Además, aumentar la temperatura de sinterización y su tiempo produce granos de mayor tamaño. Por consiguiente, las condiciones de sinterización tienen un impacto importante en la estabilidad y las propiedades mecánicas del producto final <sup>[16]</sup>.



La tabla 1.2.2 presenta las variaciones, con la temperatura de sinterización, de algunas propiedades mecánicas de la zircona estabilizada con 3% molar de  $Y_2O_3$ . En esta tabla,  $\sigma_{3P}$  es la resistencia a la flexión a tres puntos,  $K_{IC}$  la tenacidad,  $H_V$  la dureza Vickers y  $\rho$  la densidad del material (la densidad teórica del 3Y-TZP es  $6.1\text{g.cm}^{-3}$ ) <sup>[11,17]</sup>. Se puede observar una disminución de las propiedades mecánicas y de la densidad con el aumento de temperatura de sinterización.

Temperatura de sinterización (°C)	$\sigma_{3P}$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$H_V$ (GPa)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	% densidad teórica
1400	779	6.5	12.0	5.9	96.1
1500	673	6.0	11.8	5.92	96.4
1600	630	5.3	10.9	5.81	94.6

Tabla 1.2.2: propiedades mecánicas de  $ZrO_2$  dopada con 3% molar de  $Y_2O_3$  <sup>[17]</sup>

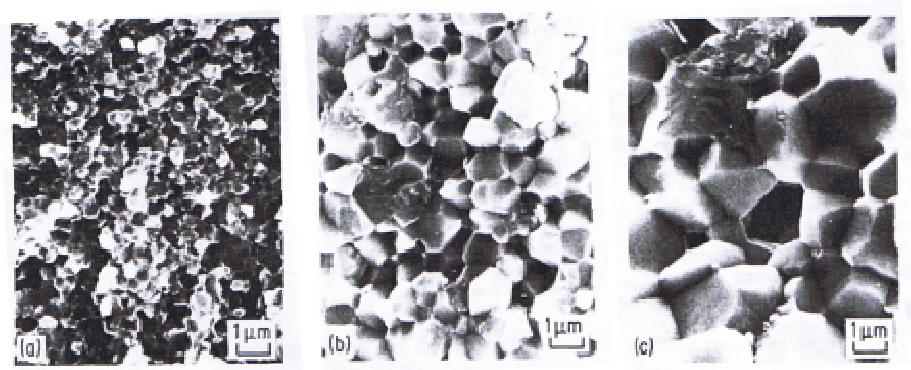
### 1.3. Sistema binario $CeO_2$ - $ZrO_2$

El sistema binario  $CeO_2$ - $ZrO_2$  presenta una región ancha de fase tetragonal estable a temperatura ambiente <sup>[18]</sup>. Las cerámicas Ce-TZP tienen una estabilidad hidrotérmica más alta <sup>[19]</sup> que las Y-TZP en condiciones similares. La estabilización de la fase tetragonal puede ocurrir entre 12% y 20% molar de  $CeO_2$ . Generalmente se comercializa el polvo con concentración 12% molar de óxido debido a que se considera como el que tiene las propiedades mecánicas óptimas. Después de la fabricación, los granos miden entre 2 y  $3\mu\text{m}$  con una microestructura de granos equiaxiales similar a la de Y-TZP, procurando a la cerámica Ce-TZP una tenacidad más alta pero sin embargo una resistencia y dureza más bajas que la Y-TZP como muestra la tabla 1.3.1 <sup>[5,11]</sup>:

material	densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	$H_V$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	E (MPa)
<b>Y-TZP</b> (3 % mol $Y_2O_3$ )	6.10	12.4±0.3	5-10	220
<b>Ce-TZP</b> (12 % mol $CeO_2$ )	6.20	10.0±0.2	7-16	200

Tabla 1.3.1: propiedades mecánicas de 3Y-TZP y 12Ce-TZP <sup>[5,11]</sup>

En 1985, K.Tsukuma y M.Shimada <sup>[18]</sup> estudiaron varias composiciones Ce-TZP conteniendo entre 7 y 16% de  $CeO_2$ . Observaron un aumento de los parámetros de la red ( $a$  y  $c$ ) y de la densidad con la concentración de  $CeO_2$ . Por otro lado, observaron que el tamaño de grano era independiente de la concentración de  $CeO_2$ , aunque obviamente depende de la temperatura de sinterización como se puede observar en la figura 1.3.1 <sup>[18]</sup>.



**Figura 1.3.1:** imágenes SEM de circona TZP conteniendo 12,2% molar de  $\text{CeO}_2$  sinterizado durante 2 horas a varias temperaturas: (a) 1400°C (b) 1500°C (c) 1600°C <sup>[18]</sup>

Tal como muestra la figura 1.3.2, los grandes granos tetragonales con pequeñas cantidades de  $\text{CeO}_2$  transforman fácilmente a fase monoclinica bajo una carga aplicada. Dicho de otro modo, la cantidad de transformación  $t \rightarrow m$  iniciada por una tensión aplicada crece tanto con el aumento de la temperatura de sinterización como con el porcentaje de  $\text{CeO}_2$  (figura 1.3.1). La tenacidad aumenta con una disminución de la cantidad de  $\text{CeO}_2$  y un aumento del tamaño de grano. Esta dependencia corresponde a la formación de fase monoclinica activada mediante la aplicación de tensión <sup>[18]</sup>.

Tsukuma y Shimada observaron que la resistencia a flexión más alta se encuentra entre 10% y 12% molar de  $\text{CeO}_2$  para granos de 1  $\mu\text{m}$  (figura 1.3.2). La deformación inelástica en frente de la punta de las grietas depende fuertemente de la transformación  $t \rightarrow m$ . El efecto de protección creado por una cantidad grande de partículas transformadas en la punta de las grietas aumenta la resistencia a su crecimiento. La temperatura de transformación  $t \rightarrow m$  aumenta con la disminución del porcentaje de  $\text{CeO}_2$  y el crecimiento de los granos. Una cantidad baja de  $\text{CeO}_2$  y granos grandes reducen la estabilidad de la fase tetragonal, así cuando se aplica una fuerza, la fase tetragonal transforma fácilmente a monoclinica. Por tanto, la rotura es menos frágil y hay más deformación inelástica cuanto mayor es el porcentaje de  $\text{CeO}_2$  y cuanto menor es el tamaño de los granos <sup>[18]</sup>.



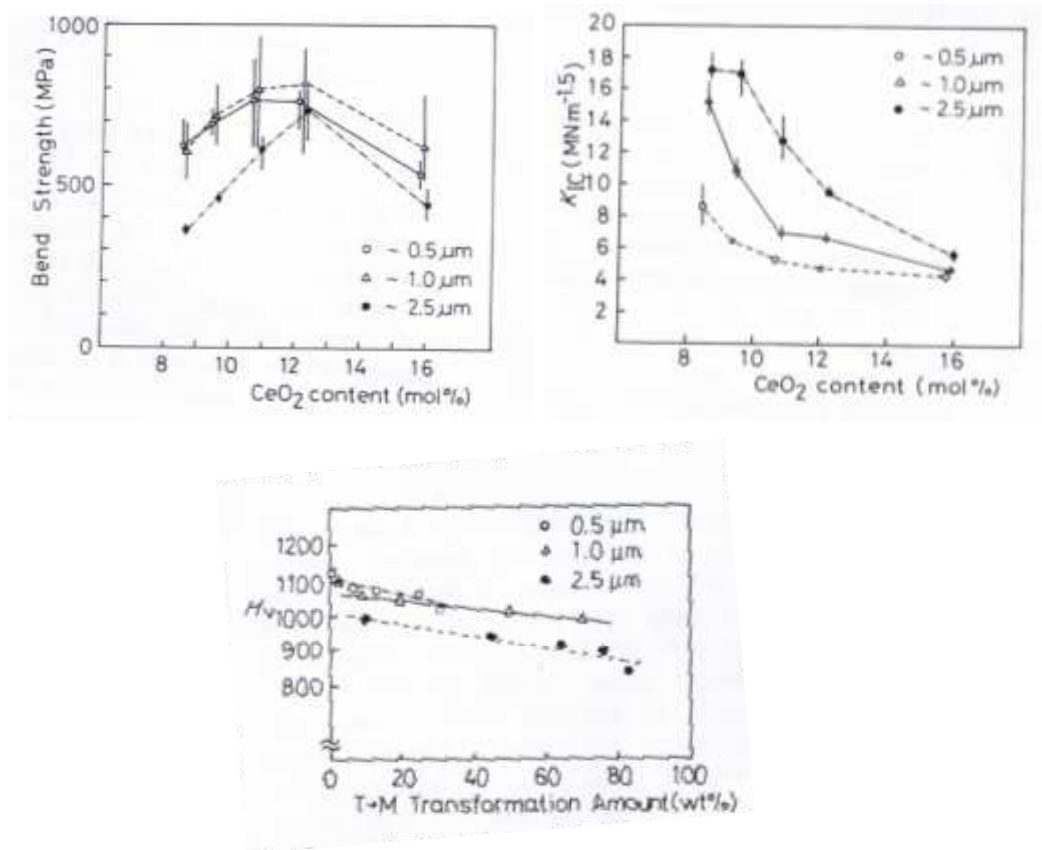


Figura 1.3.1: propiedades de la Ce-TZP para diferentes porcentajes de estabilizante y tamaño <sup>[18]</sup>

El tamaño de grano y el porcentaje de CeO<sub>2</sub> influyen en la tenacidad de la circona Ce-TZP. La disminución de la concentración de CeO<sub>2</sub> y el aumento del tamaño de grano son causas del aumento de la tenacidad (figura 1.3.3) <sup>[18]</sup>. La deformación inelástica es también responsable de la disminución de la dureza. En efecto, el aumento de la talla de grano, la disminución de CeO<sub>2</sub> y el crecimiento del porcentaje en peso de fase monoclinica reducen la dureza <sup>[18]</sup> (grafico 1.3.4).

#### 1.4. Sistema ternario CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Con el fin de mejorar la resistencia a la degradación hidrotérmica de la Y-TZP y la resistencia moderada del Ce-TZP, se estudió el sistema ternario Ce-Y-TZP. La figura 1.4.1 (a) muestra el diagrama ternario del sistema Ce-Y-TZP calculado por S.G.Huang et al. <sup>[19]</sup> usando el programa de simulación Termocalc. Este diagrama muestra las fases presentes a 1450°C : la solución tetragonal solida (T<sub>ss</sub>) y la solución cúbica solida (C<sub>ss</sub>).

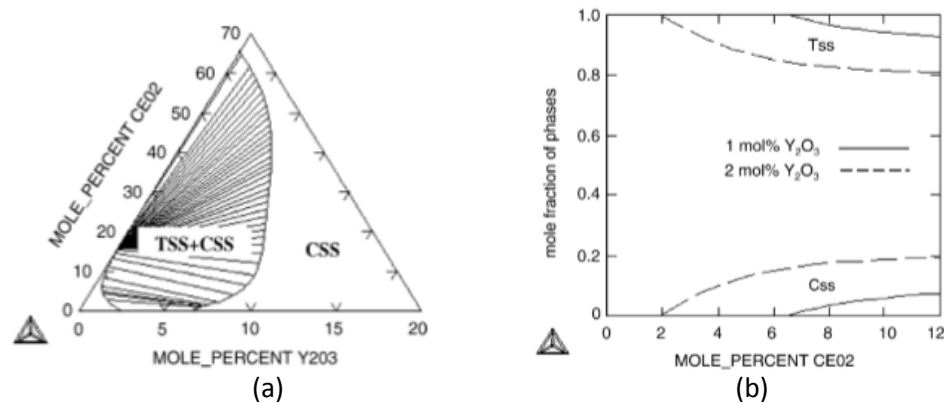


Figura 1.4.1: (a) diagrama de fase del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  a  $1450^\circ\text{C}$  <sup>[19]</sup> (b): contenido de Tss y Css calculado para 1 y 2% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en (Ce,Y)-TZP en función del porcentaje molar de  $\text{CeO}_2$  a  $1450^\circ\text{C}$  <sup>[19]</sup>

El gráfico 1.4.1 (b) presenta la relación calculada por Huang *et al.* entre las fases  $T_{ss}$  y  $C_{ss}$  para unas concentraciones 1 y 2% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en una cerámica (Ce,Y)-TZP <sup>[19]</sup>. Se puede apreciar que un porcentaje más bajo de estabilizante  $\text{CeO}_2$  corresponde a una fracción  $T_{ss}/C_{ss}$  más alta <sup>[19]</sup>. Subir el porcentaje de  $\text{CeO}_2$  para una concentración fija de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  baja la cantidad de fase tetragonal mientras que aumenta la cantidad de fase cúbica. Así pues, se puede mejorar de manera importante la estabilidad hidrotérmica de Y-TZP dopando la cerámica con ceria. Para el material con 1% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es suficiente añadir  $\text{CeO}_2$  para mantener la fase tetragonal a la temperatura ambiente <sup>[19,20]</sup>. La temperatura de equilibrio  $T_0$  de la fase tetragonal disminuye con el aumento de la cantidad de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Lo importante es obtener una temperatura  $T_0$  más alta para mejorar la transformabilidad y, así, aumentar la tenacidad a fractura  $K_{IC}$ . Hace falta optimizar el tiempo de sinterización que influye fuertemente en la tenacidad <sup>[20]</sup>. La tenacidad de la Ce-Y-TZP es similar a la de Ce-TZP, mientras que su resistencia es similar a la de Y-TZP. Así que para obtener una cerámica con una tenacidad importante, hace falta utilizar una cantidad baja de itria y una cantidad alta de ceria <sup>[21]</sup>. Por un lado, la substitución de itria en  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  aumenta la dureza disminuyendo el tamaño de grano y la tenacidad. Así, añadir itria en el sistema Ce-TZP estabiliza la fase tetragonal ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  es más efectivo que  $\text{CeO}_2$  para estabilizar la dicha fase) <sup>[20]</sup>. Por otro lado, el tiempo de sinterización a  $1400^\circ\text{C}$  tiene dos efectos en el sistema ternario Ce-Y-TZP:

- aumenta el porcentaje de fase monoclinica y la densidad
- aumenta el tamaño de los granos

A partir de  $1500^\circ\text{C}$ , aumentar el tiempo de sinterización no influye en la proporción de fase monoclinica y disminuye la densidad con la formación de micro grietas y el desarrollo de la transformación  $t \rightarrow m$  <sup>[20]</sup>.



### 1.5. Degradación hidrotérmica de la circona

La fase tetragonal puede transformarse espontáneamente a monoclinica en ambiente acuoso. Este fenómeno, conocido como envejecimiento hidrotérmico o degradación, produce tensiones y reduce la integridad estructural <sup>[22]</sup>. La degradación causa la formación de microfisuras y finalmente una disminución importante de las propiedades mecánicas.

A nivel macroscópico el cambio microestructural es lo mismo, y se puede esquematizar de la forma presentada en la figura 1.5.1. Una vez la transformación iniciada, el agua reacciona con el grano tetragonal y entra al interior del material a través de las microfisuras, así contribuye a la crecida de la rugosidad y al desgaste de la superficie.

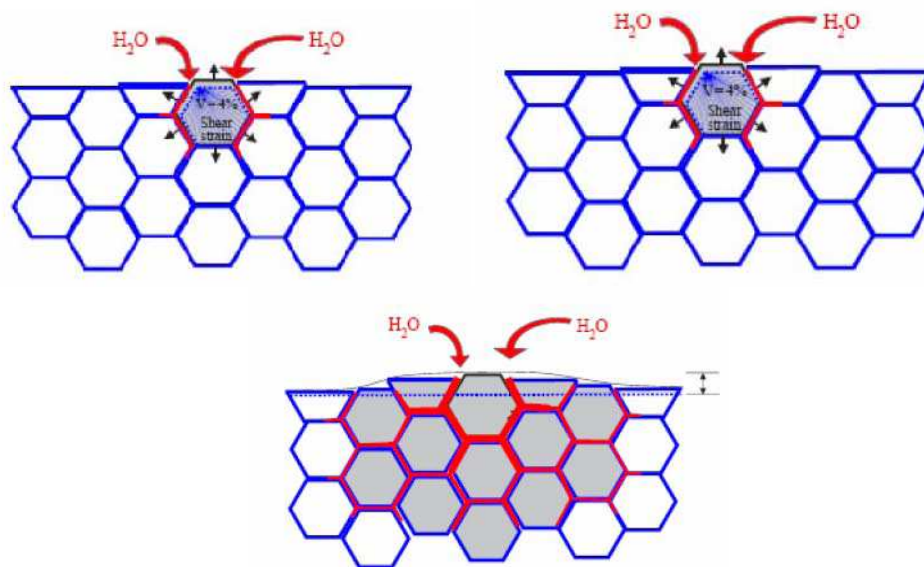


Figura 1.5.1: desestabilización de la fase tetragonal debido a la interacción con el agua <sup>[12]</sup>

La transformación ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento <sup>[8]</sup>. La nucleación de la transformación conduce a una cascada de mecanismos de vecino en vecino: la transformación de un grano conduce a un aumento volumétrico de 4% tensando a los granos vecinos, e induce la microfisuración. Eso crea un camino para que el agua penetre hacia el interior del material. Radicales de agua penetran en la red de la circona tetragonal <sup>[23]</sup>.

Una aportación suficiente de energía (por efecto elástico o químico) puede producir la evolución de la fase tetragonal (meta estable y obtenida después de la sinterización) a fase monoclinica (estable en condiciones normales de temperatura y presión). Particularmente, en la punta de una fisura sometida a una tensión en circona se inducen

cargas muy elevadas que pueden nuclear la transformación de la fase tetragonal. La figura 1.5.2 esquematiza el desarrollo de una fisura. De la transformación resulta un aumento de volumen que superpone tensiones de compresión al extremo de la fisura, disminuyendo la velocidad de propagación y aumentando la tenacidad. <sup>[8]</sup>. Este fenómeno refuerza al material (fortalecimiento por transformación de fase) pero también está relacionado con el origen del envejecimiento de la zircona. La transformación  $t \rightarrow m$  en la superficie se puede inducir por la creación de tensiones internas causadas por la difusión de radicales OH y por la disminución de vacancias. Dicha transformación va acompañada de un aumento de volumen, y por tanto de un aumento de la rugosidad y de una aparición de microfisuras en la superficie. La transformación comienza y se propaga desde la superficie. Resumiendo, aumentar la transformabilidad de la zircona permite mejorar sus propiedades mecánicas pero disminuye su resistencia a la degradación <sup>[9]</sup>.

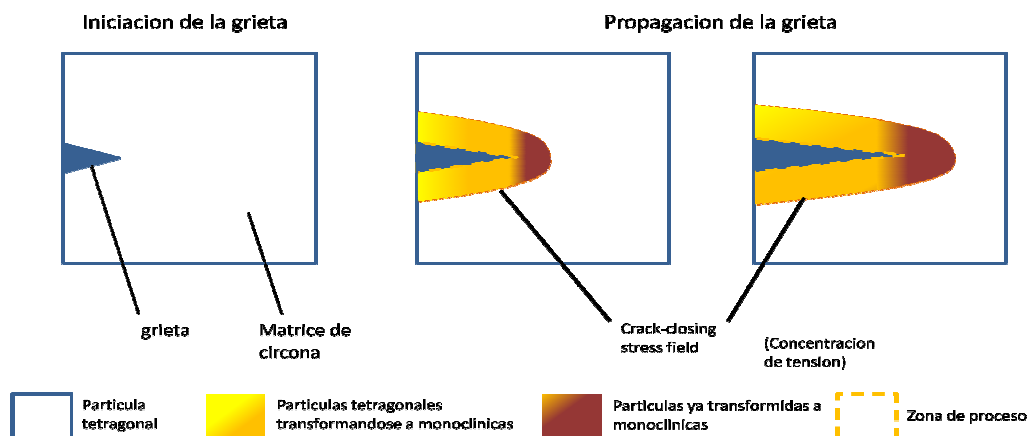


Figura 1.5.2: aumento de la tenacidad por transformación de fases <sup>[24]</sup>

Diferentes propiedades de la degradación fueron demostradas en varios estudios desde su descubrimiento por Kobayashi en 1981 <sup>[32]</sup>:

- La degradación es más rápida entre 200°C y 300°C en atmósfera húmeda
- La presencia de agua o de vapor de agua aumenta su velocidad
- Es acelerada por un aumento de la talla de los granos o por una disminución de la proporción de estabilizantes
- Ocurre con la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica y está acompañada de micro y macro fisuras
- Crece desde la superficie hasta el interior del material



## 1.6. Dopaje superficial de CeO<sub>2</sub>

El cambio de energía libre ( $\Delta G_{t \rightarrow m}$ ) de la transformación de tetragonal a monoclinico durante el enfriamiento en ausencia de fuerzas (stress) aplicadas se puede calcular con las ecuaciones 1.1 y 1.2 <sup>[25,18]</sup>:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = (G_c^m - G_c^t) + (G_{se}^m - G_{se}^t) + (G_s^m - G_s^t) \quad (1.1)$$

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_c + \Delta G_{se} + \Delta G_s \quad (1.2)$$

Donde  $G_c$  es la energía libre química,  $G_{se}$  la energía libre de deformación (dilatación) y  $G_s$  la energía libre de superficie. Los índices t y m representan respectivamente las fases tetragonal y monoclinica<sup>[25]</sup>. La fase tetragonal meta-estable existe únicamente cuando  $\Delta G_{t \rightarrow m} > 0$ . La energía libre química es siempre negativa pero su valor puede variarse añadiendo óxidos dopantes como CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> para reducirla <sup>[25,26]</sup>. La energía libre de deformación es también negativa y depende de los esfuerzos y deformaciones según la ecuación 1.3:

$$G_{se} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_{mol} \quad (1.3)$$

$\sigma_{ij}$  es el tensor de esfuerzos,  $\epsilon_{ij}$  el tensor de deformación y  $V_{mol}$  el volumen molar. Puesto que en presencia de fuerzas de tensión, la energía libre de deformación es negativa, la fase tetragonal se vuelve menos estable. Cuando hay fuerzas de compresión la fase tetragonal es más estable. Sin fuerzas de compresión, o más generalmente sin contribución de deformación, la estabilización solo ocurre cuando  $\Delta G_s$  es positiva y más grande que la suma de los dos primeros términos de la ecuación 1.3 <sup>[25]</sup>.

Utilizando la ecuación 1.2 como referencia, las maneras de controlar la transformación de la fase tetragonal a monoclinica son las siguientes <sup>[8,25,27]</sup>:

- Alear con otros óxidos estabilizantes como CeO<sub>2</sub> para aumentar el cambio de energía libre química ( $\Delta G_c$ ).
- Dispersar una segunda fase para aumentar el cambio de energía libre de deformación ( $\Delta G_{se}$ ). Por ejemplo, la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite bajar la velocidad de transformación gracias a su resistencia a la expansión de la circonita cuando aquella se transforma.



- Aumentar el cambio de energía libre de superficie con una reducción del tamaño de los granos por ejemplo. Se puede controlar la talla de los granos con la temperatura de sinterización o con la utilización de aditivos (óxidos de elementos de transición)
- Recubrimiento
- Post sinterización y recristalización de la superficie para obtener granos muy finos en la superficie y granos grandes a dentro del material.

Aunque las dos primeras soluciones lleven a un decrecimiento de las propiedades mecánicas a través de una sobre estabilización de la fase tetragonal  $t\text{-ZrO}_2$ , ésta es todavía el mejor medio de aumentar la estabilidad térmica <sup>[9,25]</sup>. La adición de  $\text{CeO}_2$  puede bajar enormemente la temperatura crítica de transformación, por tanto utilizarlo como dopante es el mejor medio de mejorar la estabilidad térmica de la Y-TZP. Sin embargo, investigaciones previas revelaron que la resistencia a fractura del sistema Ce-TZP no es alta porque la transformación  $t \rightarrow m$  ocurre bajo un campo de tensiones relativamente bajo <sup>[26,12]</sup>. El cambio de estructura empieza en la superficie y se desarrolla hacia el interior. Por consiguiente si dopamos la superficie con  $\text{CeO}_2$  se debe mejorar la estabilidad térmica de la Y-TZP sin perder la resistencia a la fractura. Hace falta dopar una capa más fina para que no sean afectadas de manera importante las propiedades del material <sup>[26]</sup>.

La mayor desventaja de las cerámicas a base de circonita es la reducción de la resistencia debida a la transformación de fase tetragonal a monoclinica cuando son expuestas a una atmosfera húmeda durante un tiempo largo. El objetivo de este proyecto es de estudiar los efectos de la adición del elemento Ce en la superficie del 3Y-TZP en su resistencia a la degradación hidrotérmica.





## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de la muestras

El material de partida para la preparación de las muestras es un polvo de circona tetragonal policristalina, estabilizada con un 3% molar de  $Y_2O_3$  (3Y-TZP) proveído por la empresa japonesa Tosoh. Según el fabricante, el polvo de 3Y-TZP utilizado tiene  $5.15 \pm 0.2$  wt% de  $Y_2O_3$  y un 0.1wt% de  $Al_2O_3$  con un tamaño de grano medio de 27nm<sup>[1,8]</sup>.

Se compacta alrededor de 40g de polvo en un molde de silicona comprimiendo isostáticamente en aceite bajo una presión de 200 MPa durante tres minutos para formar una barra de 8cm con un diámetro de 8mm. La barra es sinterizada posteriormente en un horno tubular Hobersal ST-18 a 1450°C durante dos h oras en aire.

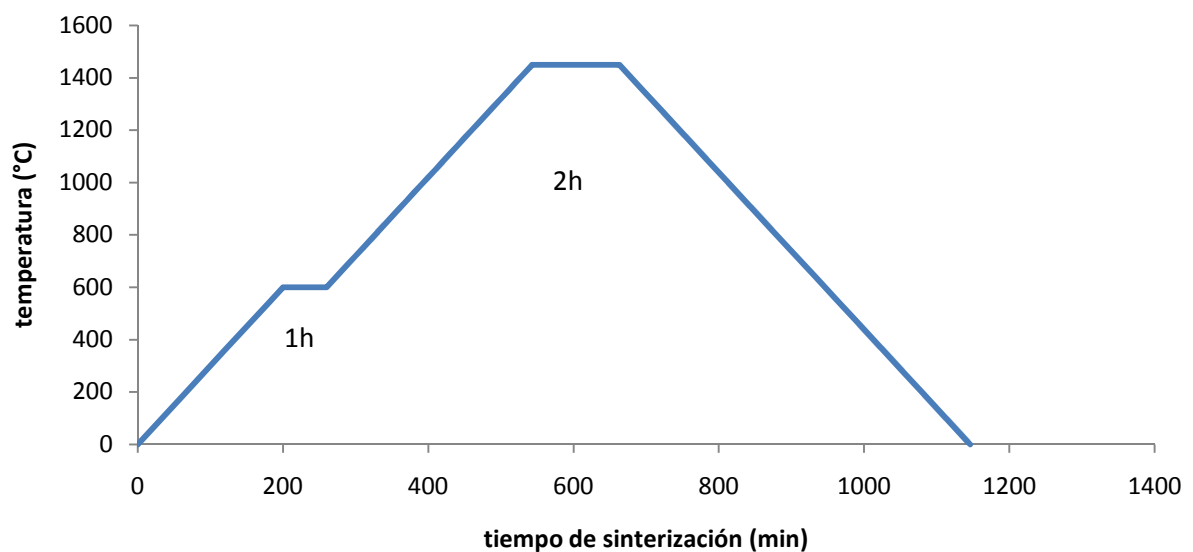


Figura 2.1.1: ciclo de sinterización de la 3Y-TZP

El ciclo de sinterización representado en el gráfico 2.1.1, es el siguiente: en un primer tiempo, la temperatura aumenta a un velocidad de 3°C/min hasta un rellano a 600°C; la temperatura permanece constante durante una hora para expulsar los aditivos orgánicos de sinterización del polvo. Esto se hace con una bomba de extracción conectada a un extremo del tubo de alúmina del horno. Al cabo de esta hora a 600°C, los aditivos ya se han disipado



y se puede desconectar la bomba. Después, la temperatura sube automáticamente de nuevo a 3°C/min hasta el segundo rellano de 1450°C. La temperatura se mantiene fija durante dos horas para que la barra alcance cerca de 99 % de la densidad teórica y forme una microestructura con un tamaño medio de grano de cerca de 300nm como muestra la figura 2.1.2. Esta figura representa el procedimiento general utilizado para la sinterización de la cerámica 3Y-TZP. A continuación la temperatura disminuye hasta temperatura ambiente (~25°C).

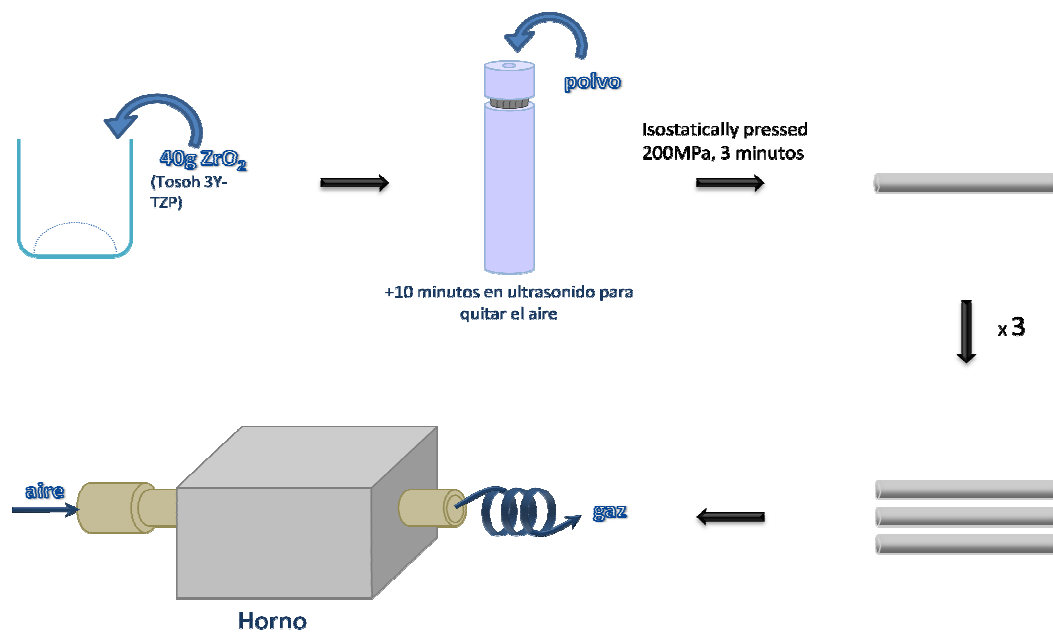


Figura 2.1.2: procedimiento de sinterización de la circona 3Y-TZP

Una vez sacada del horno tubular, la barra sinterizada es cortada en discos de 2mm de espesor con una cortadora automática Struers Accutom-50. Los discos son pulidos hasta que la superficie es como un espejo con una pulidora automática Struers RotoPol-31.



Figura 2.1.3: muestra de 3Y-TZP pulida

Para obtener una superficie pulida perfectamente, la preparación es la siguiente:

- Lisar la superficie: desgaste de la superficie con un paño de gran tamaño de granos y agua.
- Alcanzar un sólo plano de pulido en todas las muestras: pulido con un paño Petrodisk de diamante 220 $\mu$ m y agua a una velocidad de 300rpm, con una fuerza de 20N.
- Eliminar las marcas del paso anterior: pulido con pasta de diamante 30 $\mu$ m y lubricante a una velocidad de 150rpm, con una fuerza de 20N.
- Quitar las rayas visibles a simple vista: pulido con un paño más suave con pasta de diamante 30 $\mu$ m y lubricante a una velocidad de 150rpm, con una fuerza de 15N.
- Eliminar las rayas visibles al microscopio óptico: pulido con sílica coloidal y lubricante a una velocidad de 150rpm, con una fuerza de 10N.
- Eliminar las huellas de sílica coloidal en la superficie: aclarado con un paño con agua únicamente.

## 2.2. Dopaje

El objetivo de este proyecto es estudiar el comportamiento de la circona con diferentes condiciones de dopaje con ceria con el fin de optimizar el comportamiento a la degradación hidrotérmica. Para la difusión de la ceria en la superficie de la muestra, se pone el disco entre dos capas de polvo de CeO<sub>2</sub> (~0,35g) con una gotita de acetona por arriba en un molde de metal formado de un conjunto cilindro-pistón (figura 2.2.1).



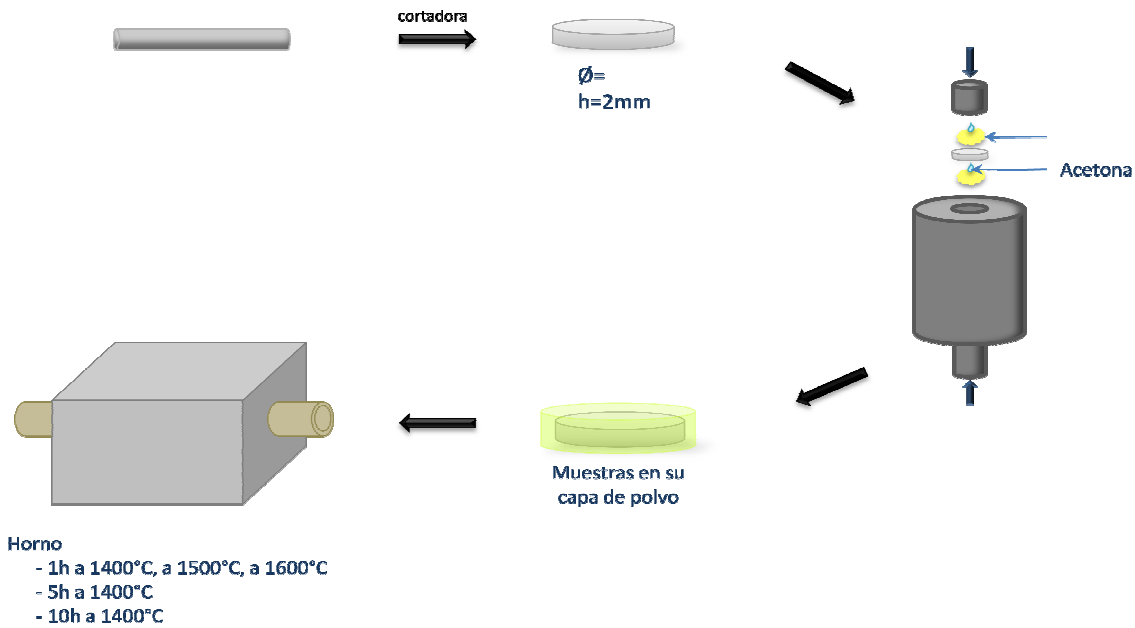


Figura 2.2.1: preparación de las muestras de circona antes de dopar con el polvo  $\text{CeO}_2$

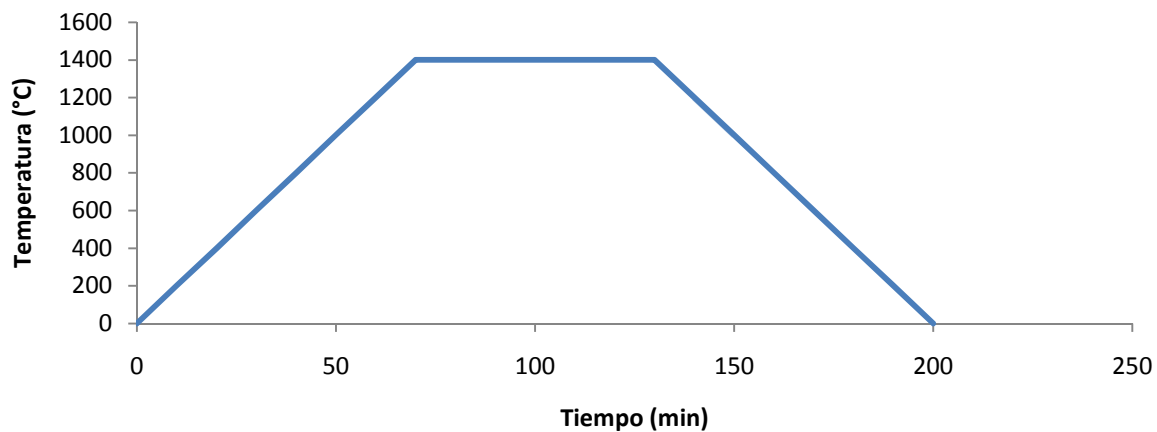
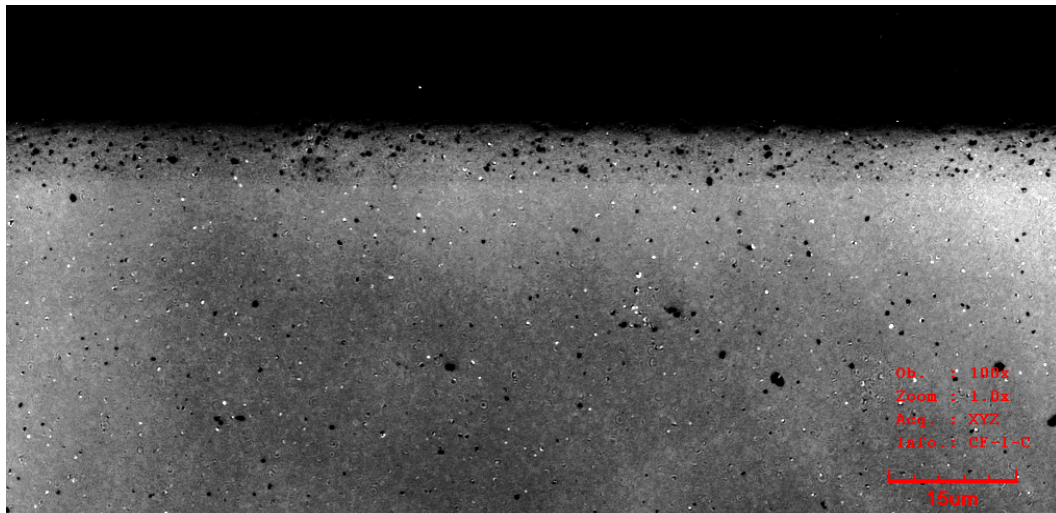


Figura 2.2. 2: tratamiento térmico para dopar la circona 3Y-TZP con ceria 1h a 1400°C

Una vez comprimido en el polvo, el disco es sometido a un tratamiento térmico en aire en un horno tubular Hobersal ST-18 durante varias horas para encontrar las condiciones óptimas. El ciclo térmico de dopaje está representado en la figura 2.2.1. Primero, la temperatura aumenta a un ritmo de 20°C/min hasta el rellano de 1400°C para que la ceria se difunda a través de la superficie del disco. La temperatura se mantiene constante durante una hora, cinco horas o diez horas según las condiciones de dopaje fijadas. Después la temperatura disminuye hasta temperatura ambiente. Una vez salidas del horno, las muestras son pulidas manualmente con un paño polimérico de 30micras para quitar las partículas de polvo de ceria que han quedado pegadas en la superficie después del dopaje.

### 2.3. Proceso de degradación hidrotérmica

Para simular el comportamiento in vivo de la circona, se utilizó un autoclave modelo “P-Selecta”. Este dispositivo permite crear un medio de vapor de agua a alta presión y alta temperatura. Utilizando la energía de activación térmica del proceso de envejecimiento ( $\sim 106 \text{ kJ/mol}$  [28]) se puede calcular que el tiempo necesario para simular un año a temperatura del cuerpo humano es 20 minutos a  $131^\circ\text{C}$  bajo de 2 bares de presión [2]. Para simular una situación in vivo de 90 años, dejamos las muestras durante 30 horas en el autoclave. La figura inferior muestra una imagen tomada con un microscopio confocal de la sección transversal de material 3YTZP que ha sido degradado en el autoclave durante 60 horas. Se puede observar la capa degradada superficial de unas 10 micras.



**Figura 2.3. 1:** imagen topográfica tomada con microscopio laser confocal Olympus Lext de una sección transversal de 3Y-TZP después de ser degradado durante 60 horas. Se puede apreciar la capa superficial degradada. La zona negra es baquelita de embutición.



## 2.4. Caracterización de la microestructura

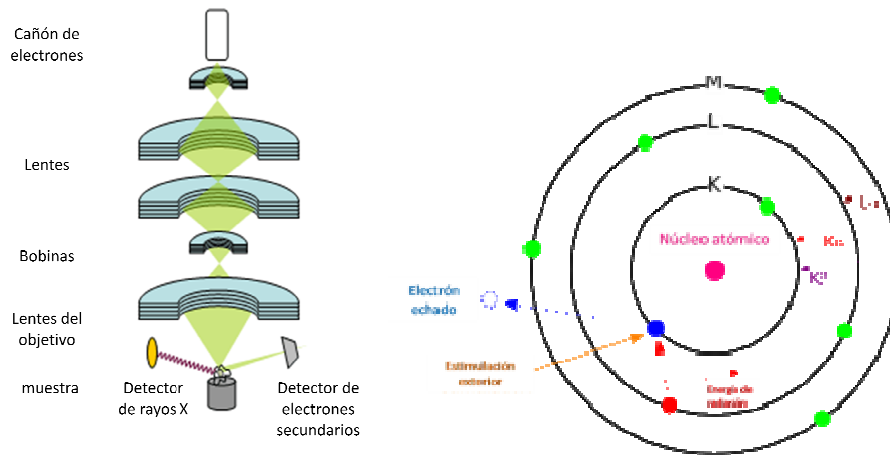
Para estudiar la microestructura del material se utiliza varias metodologías tal como la microscopia óptica, el SEM (Scanning Electron Microscopy), el AFM (Atomic Force Microscopy) y la difracción de los rayos X.

### 2.4.1. AFM, SEM

Los métodos de AFM y de SEM son utilizados tanto para estudiar el cambio de microestructura de la superficie del material con las condiciones experimentales como para medir el tamaño de grano, la distribución de los granos y la homogeneidad química en la superficie después del dopaje.

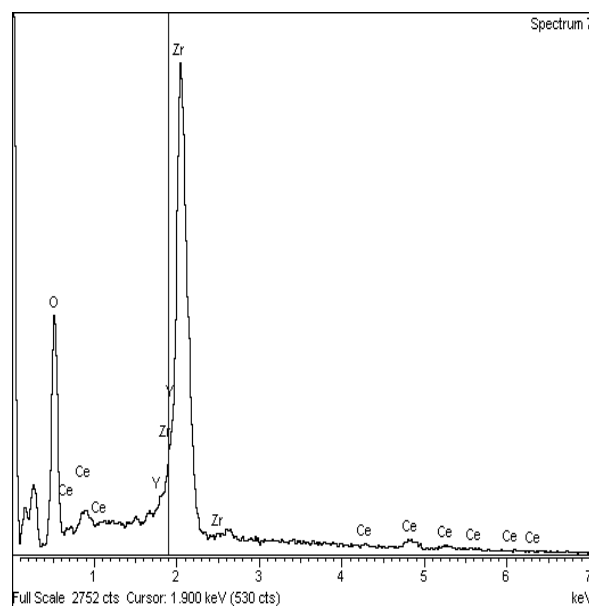
El SEM usa electrones en lugar de luz para formar una imagen de la muestra (figura 2.4.1). Los electrones interactúan con los átomos de la superficie (o cerca de esta misma), se produce una señal con informaciones sobre la topografía, la composición y otras propiedades de la superficie como la conductividad. Los tipos de señales producidos por el SEM incluyen electrones secundarios, rayos X característicos, luz, electrones transmitidos, etc. Cada tipo de señal necesita un detector especial que no siempre forma parte del equipamiento de SEM. En los casos más comunes, el SEM se compone de un sistema de detección de los electrones secundarios permitiendo la obtención de imagen de alta resolución y la revelación de detalles de 1 a 5nm de tamaño. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Esta técnica permite llegar a un aumento de 7500 para estudiar claramente los granos de 3Y-TZP. Para observar este tipo de cerámica por SEM, hace falta un ataque térmico de la muestra a una temperatura de 1350°C (100°C de bajo de la temperatura de sinterización de la 3Y-TZP usada en este proyecto). Este tratamiento permite revelar los granos sin cambiar la microestructura. Después se recubre las muestras con una capa de metal conductor (normalmente carbono u oro) para mejorar la conductividad del material <sup>[8]</sup>.





**Figura 2.4.1: (izquierda) funcionamiento esquemático del SEM y (derecha) rayos x emitidos a partir de una excitación de un electrón del átomo (fenómeno usado en la técnica EDS)**

Un cañón de electrones (figura 2.4.1) hecho de un cátodo de tungsteno emite un rayo de electrones (de 100eV hasta 40keV). El filamento emisor suele ser de tungsteno porque es el metal con el punto de fusión más elevado y presión de vapor más baja. Una o dos lentes (pueden ser magnéticas o electrostáticas) enfocan el rayo de electrones en un punto de 0,4 hasta 5nm de diámetro. El rayo pasa por un par de bobinas. La última lente desvía el rayo en las direcciones x e y para obtener una superficie de estudio de la muestra rectangular. Al fin del proceso, los detectores recuperan las informaciones de las señales emitidas, y los resultados son analizados informáticamente.

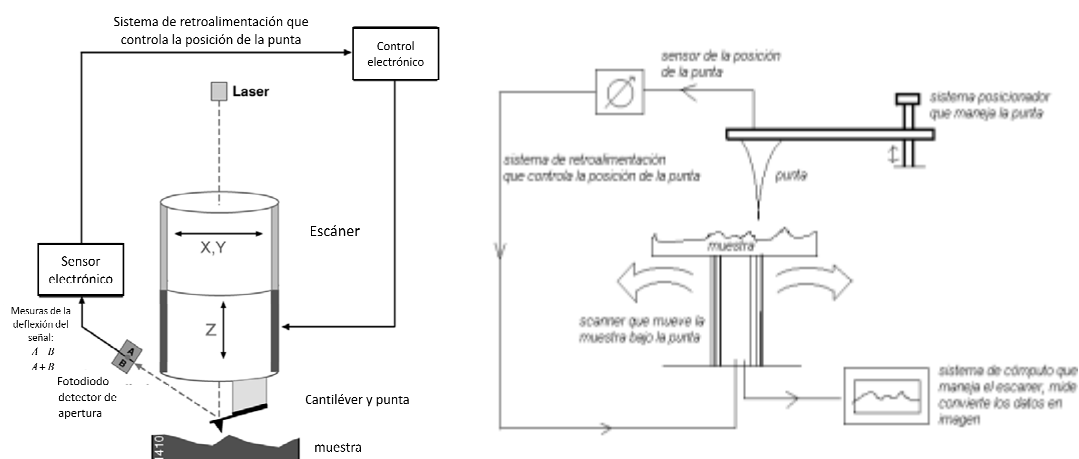


**Figura 2.4. 2: espectro EDS de la superficie de una muestra dopada 5h a 1400°C con ceria obtenido por microscopía electrónica donde se puede observar los picos representativos de los elementos Zr y Ce.**



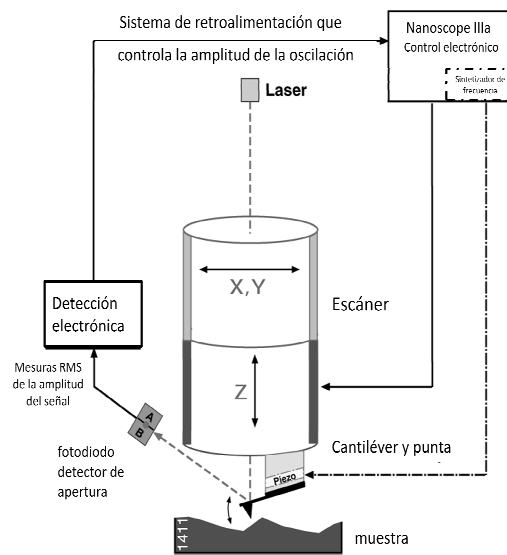
Utilizando un programa de análisis químico se puede analizar también la homogeneidad del dopaje de ceria en la superficie. Estas técnicas no requieren ningún ataque térmico previo de la muestra ni que esté perfectamente pulida. En este proyecto, se ha usado la técnica Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS o EDX), para estimar el porcentaje en peso superficial del elemento Ce en las caras pulidas y tratadas de las muestras. Esta técnica es semicuantitativa ya que tiene un error mínimo del 1%. La técnica EDS analiza los rayos X emitidos por el material en respuesta a los choques de los electrones con los átomos superficiales (figura 2.4.1), produciendo espectros en función de la energía tal como el de la figura 2.4.2. El pico más obvio para el elemento Ce se observó a 4.8 KeV, mientras que el pico más grande de todo el espectro se hallaba cerca a 2.1 KeV correspondiendo obviamente a Zr.

La técnica AFM o microscopio de fuerza atómica está basada en la interacción entre una punta de tamaño microscópico y la superficie de una muestra, creando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real (figura 2.4.3) <sup>[29]</sup>. Se utiliza este método para caracterizar las propiedades físicas del material. Existen varios modos de operación, siendo los más frecuentes los conocidos como tapping y contacto. Estos modos usan cada uno un tipo de punta diferente. El modo contacto usa puntas de nitruro de silicio, y el modo tapping usa puntas de silicio diseñadas para oscilar a una frecuencia de resonancia de unos cientos de KHz. Independientemente del modo de adquisición, la microscopia AFM se basa en medir las diferencias de altura en la punta provocadas por la topografía del material. Esto se hace incidiendo un laser que se refleja sobre la punta. A medida que se escanea la superficie, se mide automáticamente la deflexión del laser obteniendo así información topográfica en cada punto de la muestra.



**Figura 2.4.3: diagrama general del funcionamiento de un microscopio de contacto tipo AFM** <sup>[29,35]</sup>

Como muestra la figura 2.4.3, en modo de adquisición contacto la punta, de radio de curvatura de 20 a 60nm, se localiza al final de un cantiléver. Las fuerzas interatómicas de Van der Waals entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver medida con el reflejo de un laser sobre la punta, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. Al mantener la deflexión del cantiléver constante con un movimiento vertical del escáner para cada punto (x,y), la fuerza entre la punta y la muestra queda constante. Esta fuerza es calculada con la ley de Hooke:  $F=-kx$  donde  $F$  es la fuerza,  $k$  un constante y  $x$  la deflexión del cantiléver <sup>[38]</sup>.



**Figura 2.4.4: funcionamiento del modo Tapping del AFM** <sup>[38]</sup>

En modo conocido como “Tapping” (figura 2.4.4), el cantiléver oscila a su frecuencia de resonancia con una amplitud que va desde 20nm hasta 100nm en la superficie de la muestra. La punta está en contacto con la superficie de la muestra en el mínimo de cada oscilación. La amplitud de oscilación es mantenida constante gracias al tratamiento automático de la señal del fotodiodo. La posición vertical del escáner en cada punto (x,y) es tratada por ordenador a fin de obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra (figura 2.4.5). Al mantener constante la amplitud de la oscilación, la interacción entre la punta y la muestra queda constante durante la adquisición <sup>[38]</sup>.



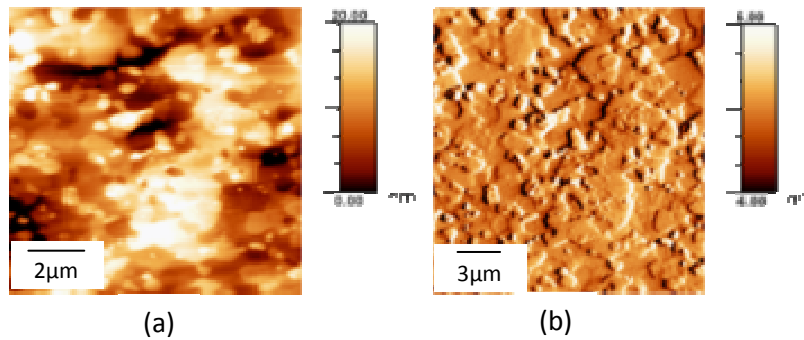


Figura 2.4.5: superficie de una muestra de 3Y-TZP dopada con  $\text{CeO}_2$  durante 10h obtenida en modo tapping (a) morfología (b) contraste de fases

#### 2.4.2. Espectroscopia de rayos X

Al calcular la evolución de la fracción de fase monoclinica por dentro del material utilizando difracción de rayos X (X-ray diffraction o XRD) se puede observar la transformación de fase tetragonal a monoclinica, causa principal del envejecimiento. Se envía rayos X de longitud de onda  $\lambda$  sobre la superficie de la muestra por medio de un difractómetro, un fotodetector registra la intensidad de los rayos X reflejados por el material en función del ángulo. Tal como se puede ver en la figura 2.4.6, el emisor de rayos X puede ser fijo o móvil y el detector se mueve. En el primer caso, el emisor y el detector se mueven con el mismo ángulo  $\theta$ . Para este caso, los planos cristalográficos de reflexión son necesariamente paralelos a la superficie de la muestra. En el segundo caso (ángulo rasante), el detector envía radiación con un ángulo de incidencia fijo  $\alpha$  y el detector se mueve con un ángulo  $\beta$  de tal modo que  $\alpha + \beta = 2\theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo entre la radiación y el plano cristalográfico reflejante. En este estudio, se utiliza un difractómetro con una radiación de  $\text{Co-K}_\alpha$  y dos ángulos  $\alpha$  de incidencia ( $1^\circ$  y  $17^\circ$ ) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines (ENSM) de Nancy, y por otro lado un difractómetro con una radiación de  $\text{Cu-K}_\alpha$  y una configuración simétrica  $2\theta$  de la Universidad Politécnica de Catalunya.

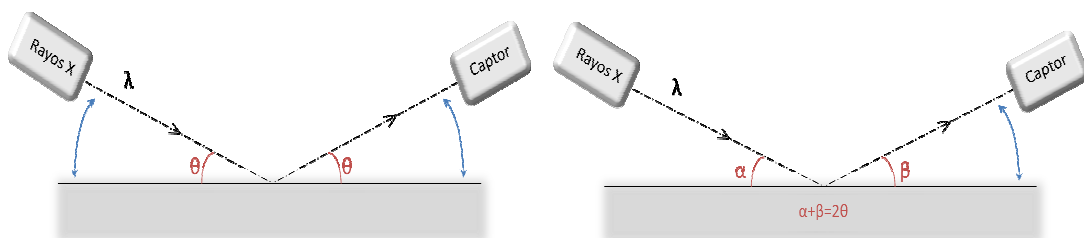


Figura 2.4.6: esquematización de la difracción de los rayos X (a) difractómetro a ángulo fijo (setup UPC), (b) difractómetro a ángulo rasante (setup ENSM)

Los espectros obtenidos son utilizados para calcular la fracción volumétrica de fase monoclinica  $X_m$  calculada con la metodología de Garvie and Nicholson<sup>[2]</sup>:

$$X_m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \quad (2.1)$$

Donde  $I_{t(101)}$ ,  $I_{m(111)}$  y  $I_{m(\bar{1}11)}$  representan las intensidades integradas debajo del pico tetragonal (101) y de los picos monoclinicos (111) y (-111). La figura 2.4.7 representa dos diagramas de difracción de rayos x de circona 3Y-TZP dopada con ceria. La figura 2.4.7.b presenta una analisis del espectro con Origin8. Se hace una sustracción de la linea base de la curva entre  $2\theta=29^\circ$  y  $2\theta=39^\circ$  antes de aplicar la opción Fit MultiPeak del p rograma para mejorar los resultados finales, y que el estudio ajusta mejor con la curva experimental. Esta sustracción sobre todo era necesaria para los espectros del experimento de angulo rasante  $1^\circ$  ya que mostraban un background muy alto debido a reflexión.

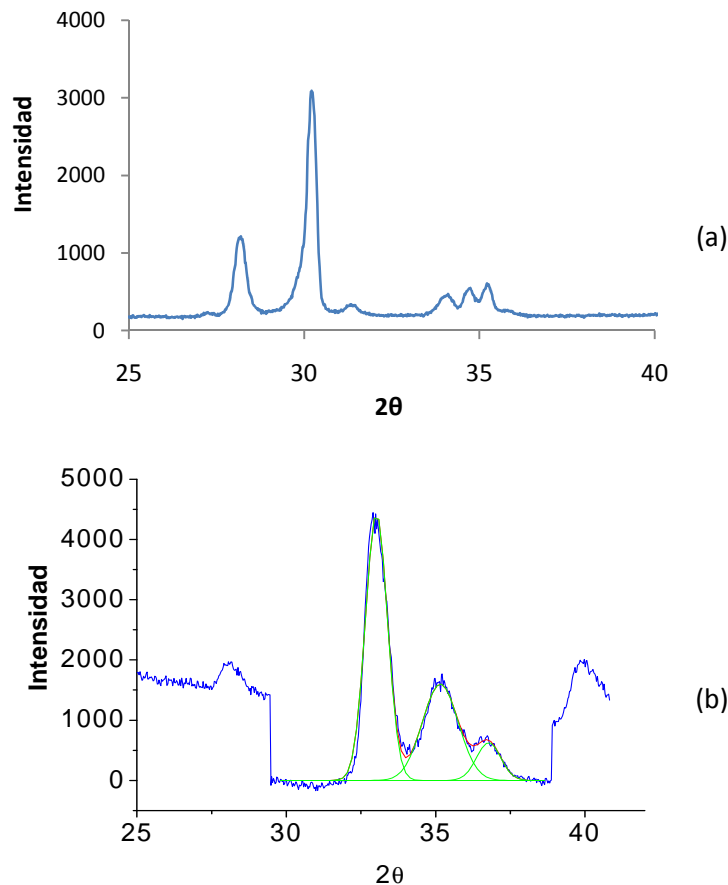


Figura 2.4.7: a) espectro de rayos X de la circona 3Y-TZP dopada con ceria durante 5 horas a  $1400^\circ\text{C}$  y degradada en el autoclave durante 30 horas, (b) espectro de rayos X de una muestra 3Y-TZP degradada a 30 horas analizado con Origin8® para calcular el porcentaje de fase monoclinica. El espectro (a) fue tomado en la UPC utilizando en la configuración  $2\theta$ , y el espectro (b) fue tomado en ENSM para una configuración de ángulo rasante de  $1^\circ$

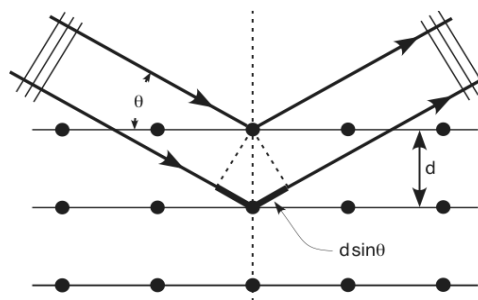


El estudio de los picos de difracción de rayos X permite calcular los parámetros de malla de la red cristalina gracias a la ley de Bragg (figura 2.4.8) con las siguientes ecuaciones <sup>[33]</sup>:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l}{c^2} \quad (2.3)$$

Donde  $d$  es la distancia entre dos planos,  $a$  y  $c$  los parámetros de malla de la red,  $h$ ,  $k$  y  $l$  los índices de Miller,  $n$  el índice de refracción,  $\theta$  el ángulo de incidencia y  $\lambda$  la longitud de onda.



**Figura 2.4.8: demostración geométrica de la ley de Bragg: dos rayos paralelos golpeando dos átomos situados en la misma línea perpendicular a la superficie**

#### 2.4.3. Microsondas

La difusión de la ceria en la superficie de la muestra de 3Y-TZP es caracterizada por microsondas o EPMA (electron probe micro analysis) con un modelo Cameca sx50 de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona. Un haz de electrones acelerados irradia una pequeña superficie ( $1 \mu\text{m}^2$ ) de la muestra. La radiación emergente es analizada en un espectrómetro para identificar las diferentes radiaciones características presentes (figura 2.4.7).

- (1) Cañón de electrones
- (2) Ánodo
- (3) Columna con sus tres lentes adaptables
- (4) Espectrómetro
- (5) Lente compuesta de bobinas pequeñas
- (6) Platina de alta resolución mecánica
- (7) Microscopio óptico de alta resolución
- (8) Bobina de exploración SEM
- (9) Introducción de la muestra
- (10) Sistema de vacío

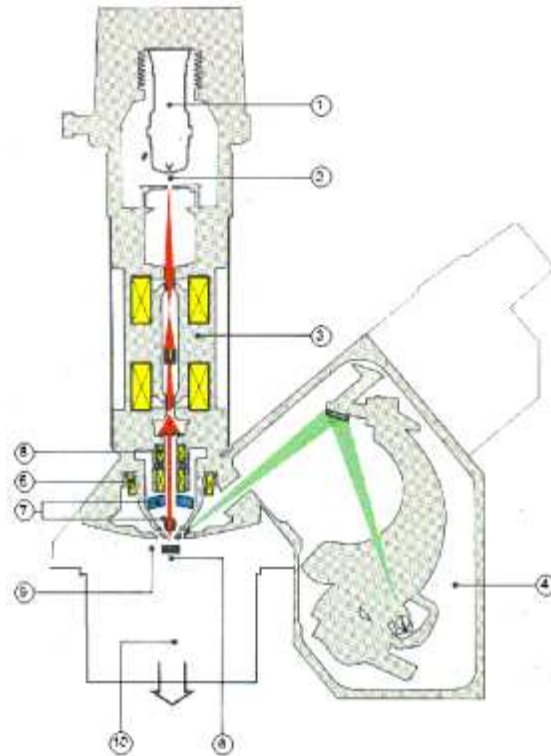


Figura 2.4. 9: funcionamiento general de la microsonda <sup>[34]</sup>

Con este método es posible conocer los elementos del volumen observado ( $1 \mu\text{m}^3$ ). Al comparar las intensidades de los rayos X característicos de cada elemento presente en la muestra con la intensidad de las mismas radiaciones emitidas por una muestra de referencia, se puede cuantificar estas informaciones <sup>[34]</sup>. El procedimiento de análisis y la explotación de los resultados son controlados por ordenador. Con los porcentajes de cada elemento se puede representar el perfil de difusión.

## 2.5. Caracterización mecánica

### 2.5.1. Indentación y nanoindentación

Se utiliza la indentación y la nanoindentación (MTSNanoindenterXP) para determinar algunas propiedades mecánicas del material como la dureza, la tenacidad y el módulo elástico. Al hundir una punta con carga de algunos  $\mu\text{N}$ , la nanoindentación permite evaluar la dureza y el módulo elástico del material (Figura 2.5.1). La ventaja de esta técnica es su capacidad de medir con una resolución nanométrica la profundidad de penetración que puede ser de algunos  $\mu\text{m}$  <sup>[35]</sup>. Así, se puede evaluar las propiedades mecánicas de una capa fina sin que el substrato influya. Se puede usar AFM o SEM para medir el área de indentación.



Durante el proceso de indentación, se hace un registro de la profundidad de penetración, el área es determinada conociendo la geometría de la punta de indentación (en nuestro caso del tipo Berkovich, es decir una punta piramidal con tres caras) <sup>[36]</sup>.

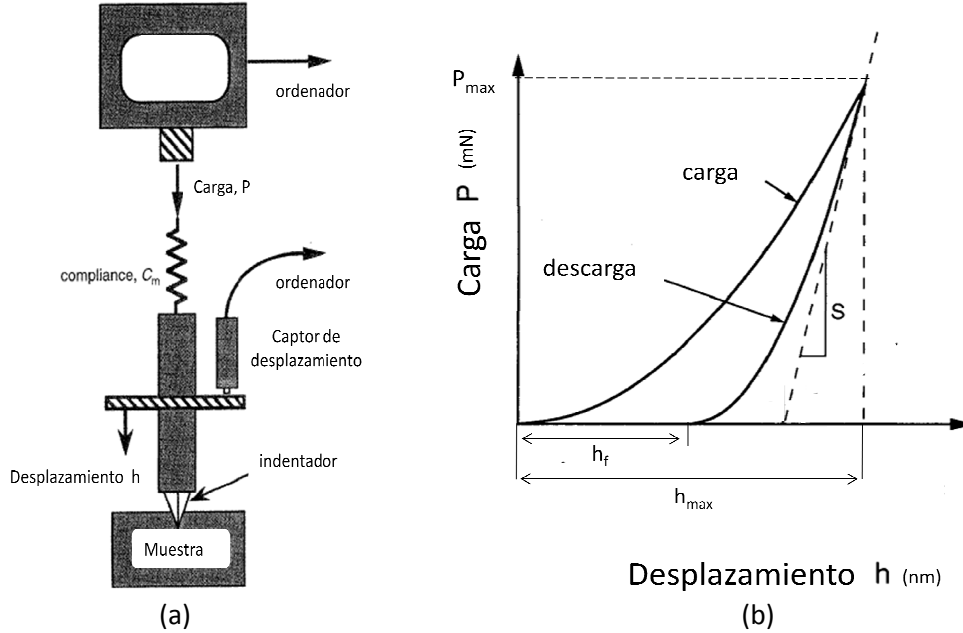


Figura 2.5.1: (a) esquema del proceso de nanoindentación, (b) evolución esquemática de la carga en función del desplazamiento durante el experimento de indentación.  $P_{max}$  es el pico la carga máxima,  $h_{max}$  el desplazamiento del indentador a  $P_{max}$ ,  $h_f$  la profundidad final de la huella de contacto después de la descarga y  $S$  la rigidez <sup>[36, 37]</sup>

Se puede deducir la dureza y el módulo elástico del análisis de las curvas carga/desplazamiento obtenidas (figura 2.5.1) utilizando las ecuaciones siguientes <sup>[36,37]</sup>:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.4)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.6)$$

Donde  $H$  es la dureza,  $P_{max}$  la carga máxima de indentación  $A(h_c)$  el área de contacto proyectada a la profundidad de penetración  $h_c$ ,  $S$  la rigidez de contacto ( $dP/dh$ ). El módulo elástico reducido  $E_r$  del material se puede calcular usando el coeficiente de Poisson del material  $\nu$ , el coeficiente de Poisson y el módulo elástico del indentador  $\nu_i$  y  $E_i$ .  $\beta$  es un parámetro geométrico dependiente del indentador (para un indentador con una punta de tipo Vickers  $\beta=1,012$ , para una punta de tipo Berkovich  $\beta=1,034$ ).



### 2.5.2. Dureza

Para determinar la dureza Vickers (HV) de la zircona se utiliza un durómetro Franck GmbH tipo 532 de 1967. La punta de diamante utilizada es de forma piramidal de base cuadrada con un ángulo de  $136^\circ$  entre las caras opuestas como se puede ver en la figura 2.5.1.

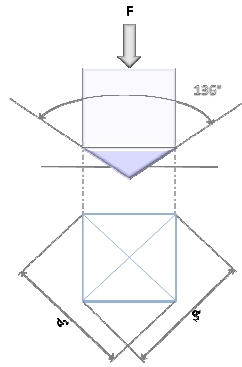


Figura 2.5.2: indentación Vickers

Al aplicar la punta de diamante Vickers sobre la superficie de un material cerámico, se forma una marca cuadrada y grietas en los vértices de la marca para carga suficientemente grande. Estas grietas pueden ser conectadas por debajo de la parte deformada y producir un perfil semicircular (figura 2.5.2). Cuando el material cerámico presenta una tenacidad relativamente alta como la 3Y-TZP, las grietas no están conectadas, y cada sistema de grietas está formada por dos fisuras independientes llamada fisuras de Palmqvist<sup>[30]</sup> (figura 2.5.2).

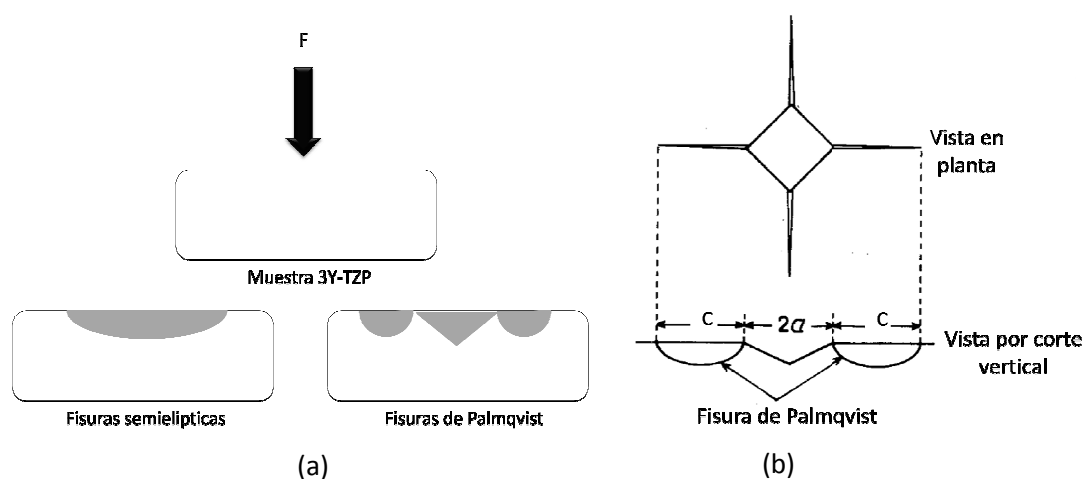


Figura 2.5.3: (a) perfil de las fisuras provocadas por una indentación de tipo Vickers<sup>[30]</sup>, (b) fisura de Palmqvist



La aplicación de la carga induce tensiones residuales responsables de la extensión de la fisura. La longitud de la fisura depende de la tenacidad del material y de la carga de indentación aplicada. Es posible cuantificar la tenacidad y la dureza del material midiendo la longitud de las fisuras de Palmqvist formadas y las diagonales de huella (figura 2.5.2).

En el presente estudio, para calcular la dureza, se realizan cinco indentaciones con una carga de 1kp o sea 9,81N durante 20 segundos en cada muestra. Se indenta con la carga más pequeña posible para no penetrar por dentro del material base y realmente determinar la dureza superficial, que es donde el tratamiento con ceria afecta el material. Se observan las marcas de indentación (figura 2.5.6) con un microscopio con-focal Olympus Lext para medir las diagonales del cuadrado para calcular la dureza.

La dureza Vickers se define como  $H_v = F/S$ , donde F es la carga aplicada y S la superficie de contacto entre la punta del indentador y la muestra. Utilizando las propiedades de la punta piramidal de diamante se puede determinar dicha superficie de la siguiente forma:

$$S = \frac{d^2}{2\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \approx \frac{d^2}{1,854} \quad (2.7)$$

Donde d es la mediana de las diagonales de la huella. Usando esta expresión, la dureza Vickers se puede determinar a partir de la observación de la huella producida:

$$H_v = \frac{1,854 F}{d^2} \quad (2.8)$$

### 2.5.3. Tenacidad

La tenacidad de un material generalmente se define como la energía total absorbida antes de romper. Se corresponde con el área debajo de la curva  $\sigma=f(\epsilon)$ , tal como se puede ver esquemáticamente por debajo de la curva en la figura 2.5.5 <sup>[30]</sup>

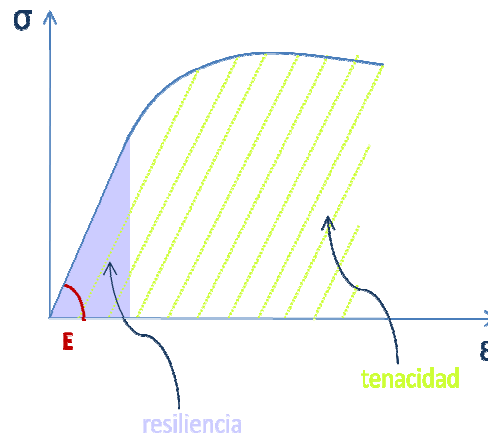


Figura 2.5.4: representación de la tenacidad y de la resiliencia en el gráfico  $\sigma=f(\epsilon)$

Por otra parte, otro concepto es la tenacidad de fractura, es un concepto distinto relacionado con la mayor o menor facilidad para propagar una grieta y producir la rotura de un material. El criterio de Griffith (años 1920) es un enfoque termodinámico mostrando que la propagación de la fisura solo es posible si la tasa de restitución de la energía elástica  $G$  es igual a la energía superficial creada por la fisura <sup>[31]</sup>.

$$G = -\frac{\partial P}{\partial A} \quad (2.9)$$

$$P = U + E \quad (2.10)$$

$P$  es la energía potencial de la estructura, es la suma de la energía potencial de las fuerzas aplicadas ( $U$ ) con la energía elástica acumulada ( $E$ ). Utilizando el primer principio de la termodinámica, obtenemos una energía elástica crítica  $G_c$  <sup>[31]</sup>

$$G_c = 2\gamma \quad (2.11)$$

donde  $\gamma$  es la energía por unidad de superficie. La fisura se propaga cuando  $G \geq G_c$ . Existen tres modos de fractura: el modo I (tracción), modo II (desgaste) y modo III (torsión) representados en la figura 2.5.6.





Figura 2.5.5: diferentes modos de fractura I, II, III

La tenacidad de fractura,  $K_{IC}$ , se puede calcular de la siguiente manera <sup>[31]</sup>:

$$K_{IC} = \sigma \cdot Y \sqrt{\pi a} \quad (2.12)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión normal al plano de la grieta,  $Y$  un factor de forma y  $a$  el tamaño de la fisura. Para determinar la tenacidad de fractura se emplea el método conocido como *Indentation Microfracture* establecido por Niihara <sup>[30]</sup>. Este método se basa en la relación que existe entre la longitud superficial de las fisuras salientes de las esquinas de una indentación realizada sobre un material frágil y su tenacidad de fractura. Presenta las ventajas de ser simple y fácil de llevar a cabo, sin embargo, sus resultados son aproximados y se precisa la existencia de fisuras en todos los cuatro lados de huella y que las fisuras tengan una longitud mayor a la mitad de la diagonal de la huella.

Utilizando un durómetro Frank (tipo 532), se determina la tenacidad de 3Y-TZP con la observación de las fisuras Palmqvist formadas con el contacto de la punta de diamante de tipo Vickers con la muestra (figura 2.5.5). A diferencia de las indentaciones hechas para calcular la dureza, la fuerza aplicada para determinar la tenacidad es más alta y es equivalente a 30kp, o sea 294N, para obtener fisuras bastante grandes para hacer los cálculos ( $2c > 2a$ ).

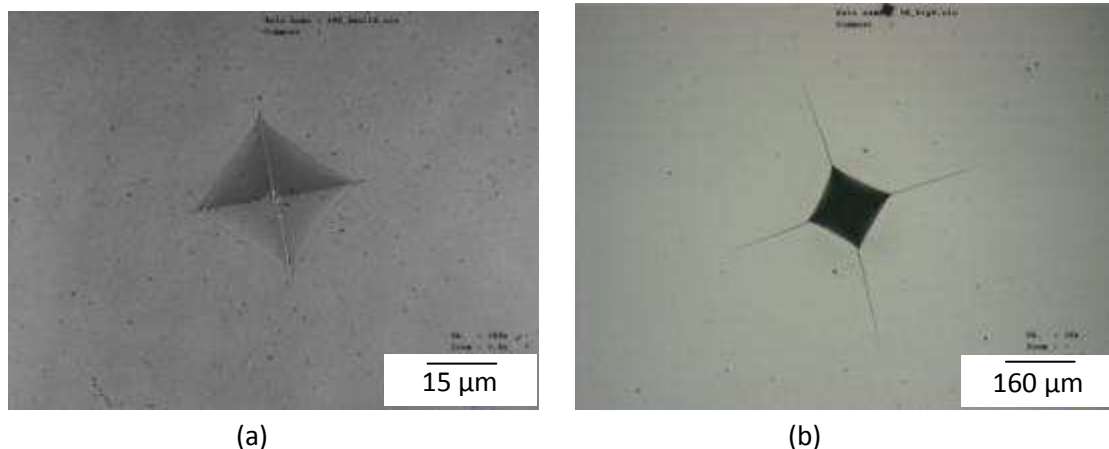


Figura 2.5.6: (a) huella de la indentación a 1kp sobre una muestra de 3Y-TZP dopada con ceria durante 10 horas a 1400°C  
(b) huella de la indentación a 30kp sobre una muestra de 3Y-TZP dopada con ceria durante 5 horas a 1400°C

La expresión usada para el cálculo de la tenacidad a partir de la huella de indentación y las fisuras es la ecuación 2.13 propuesta por Niihara et al. <sup>[30]</sup>

$$K_{IC} = \beta \left( \frac{F}{d\sqrt{2c}} \right) \quad (2.13)$$

$$\beta = A \left( \frac{E}{H_V} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (2.14)$$

Donde F es la carga aplicada (294 N), d el valor medio de las diagonales de la huella, c la longitud de las fisuras, A una constante calculada de forma empírica para cada material, E el módulo elástico de la zircona (200 GPa) y H<sub>V</sub> la dureza Vickers calculada previamente a partir de una indentación más pequeña (ver figura 2.5.6).

Además, sabemos que:

$$H = \frac{2F}{d^2} \leftrightarrow d = \sqrt{\frac{2F}{H}} \quad (2.15)$$

con H<sub>V</sub> = 0,97H. Así, tenemos finalmente:

$$K_{IC} = \beta \sqrt{\frac{F \cdot H_V}{4c}} \quad (2.16)$$

$$\beta = 0,025 \left( \frac{E}{H_V} \right)^{0,4} \quad (2.17)$$

Con el fin de utilizar esta metodología correctamente hace falta indentar muestras suficientemente grandes para un desarrollo total de las fisuras (se recomienda un espesor de la muestra 10 veces superior a la longitud de fisura). Además, para obtener resultados lo más correctos posible es necesario hacer las observaciones sobre indentaciones perfectas, donde el material no se desconcha y con fisuras simétricas, de tal manera que la superficie de la muestra no tenga tensiones residuales. Por último, el tamaño de grano debe ser suficientemente pequeño para evitar interacciones (las fisuras tienen que ser superiores a 10 veces el tamaño de grano).





## 3. Resultados

### 3.1. Microestructura

Como se explicó en la sección 1.5, la transformabilidad de la fase tetragonal a monoclinica aumenta proporcionalmente con el tamaño de grano, así que reducir este tamaño ayuda a prevenir la degradación. Por otra parte, los granos crecen con el tiempo de sinterización a temperatura fija como muestran las figuras 3.11 y 3.1.2 donde se presenta la microestructura de las muestras después de diferentes tratamientos térmicos con ceria. Dichas figuras corresponden a imágenes de microscopia AFM, en las cuales se estudió la microestructura de las muestras con varios tiempos de dopaje a una temperatura de 1400°C. Estas figuras corresponden a tres tiempos de tratamiento: 1 hora, 5 horas y 10 horas. El aumento del tamaño de grano con el tiempo de tratamiento aparece claramente. Un análisis de estas imágenes AFM con la opción Profile del programa WSxM® permitió obtener la curva del evolución del tamaño de grano con la temperatura y el tiempo de tratamiento (figura 3.1.3)

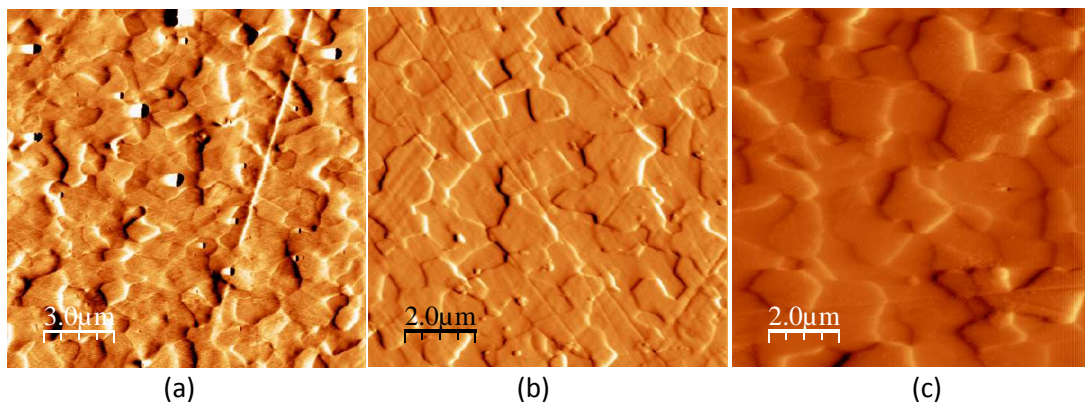


Figura 3.1.1: imágenes AFM de 3Y-TZP tratado a 1400°C con CeO<sub>2</sub> durante varios tiempos (a) 1h (modo tapping), (b) 5h (modo contacto), (c) 10h



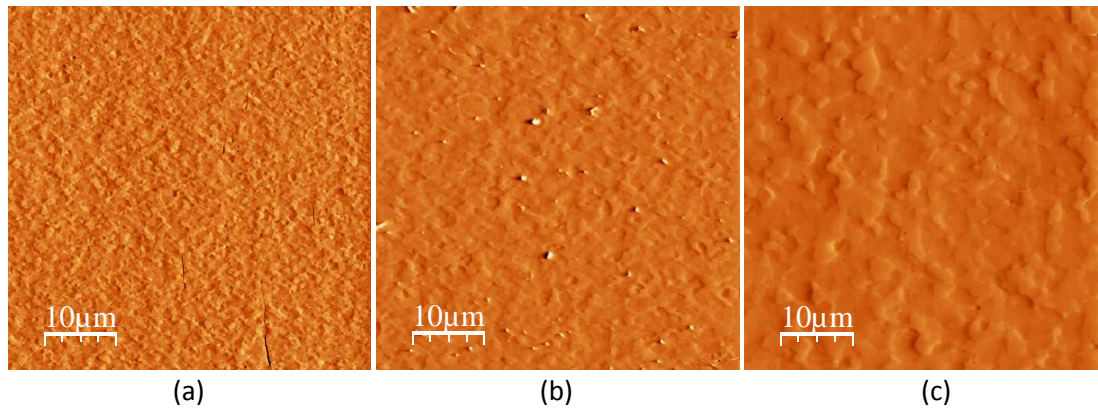


Figura 3.1.2: imágenes AFM de 3Y-TZP sinterizado a 1400°C con CeO<sub>2</sub> durante varios tiempos (a) 1h, (b) 5h, (c) 10h

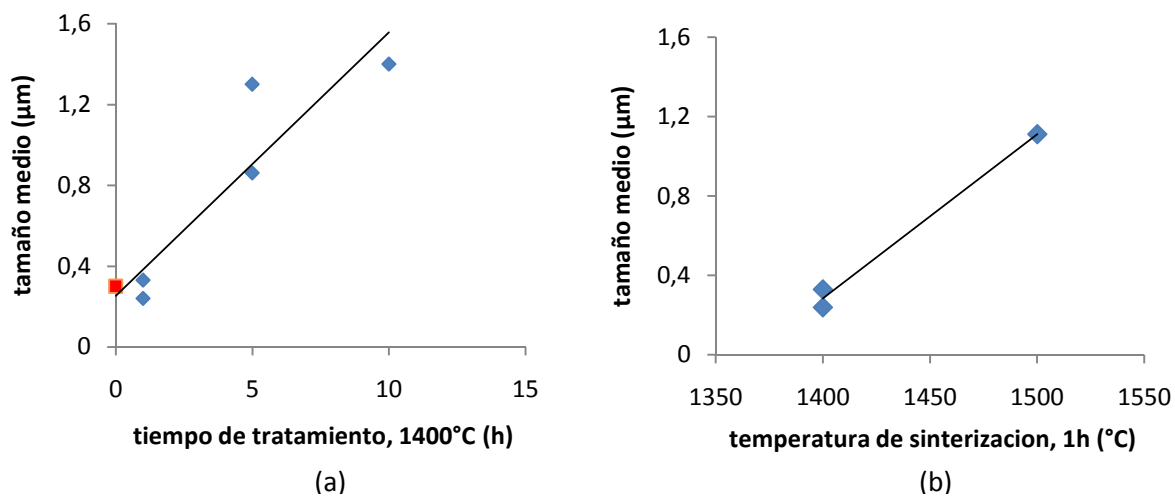
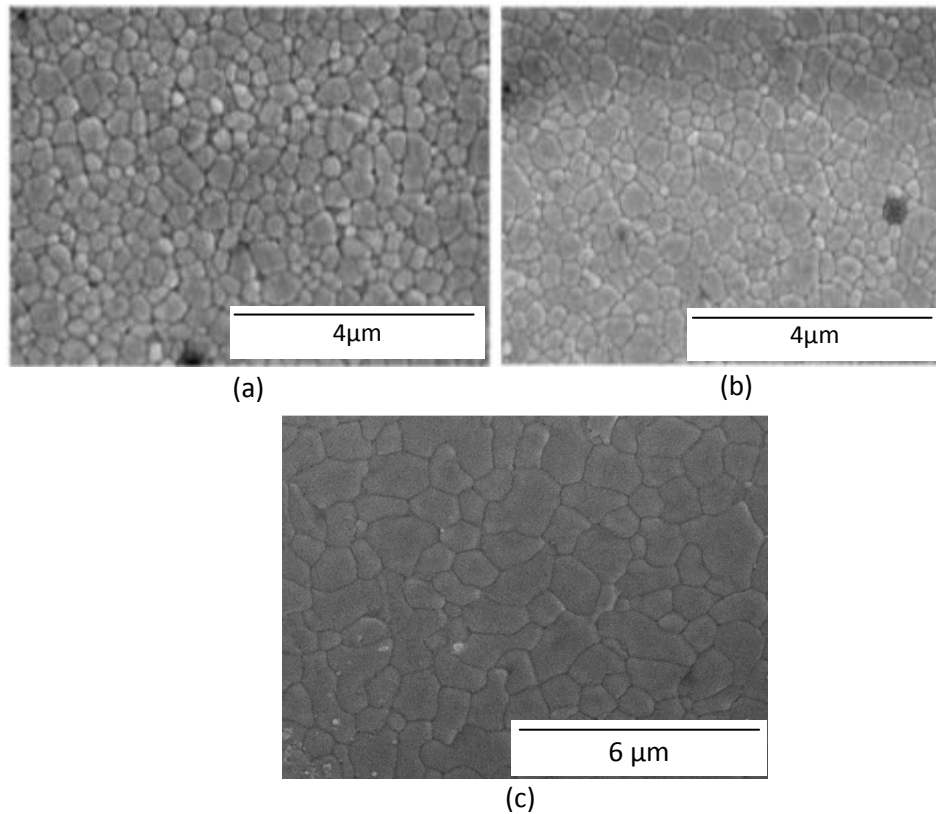


Figura 3.1.3: (a) variación del tamaño de grano en función del tiempo del tratamiento a 1400°C, (b) variación del tamaño de grano en función de la temperatura del tratamiento durante 1h. En (a), el punto rojo representa el análisis de la imagen SEM 3.1.4.b

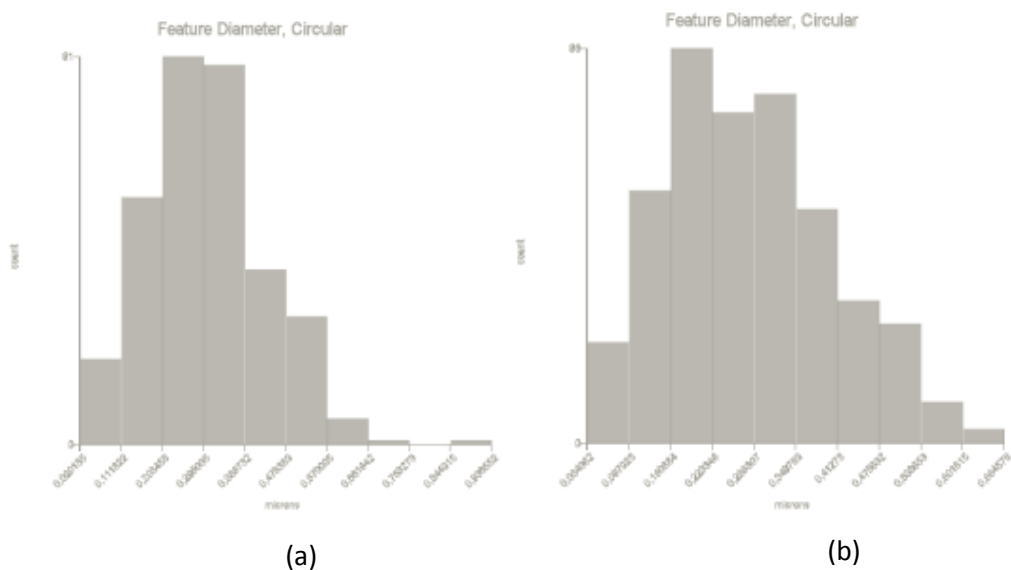
En la figura 3.1.3.a se ve claramente un aumento del tamaño de granos con el tiempo de tratamiento en presencia de ceria a 1400°C. El aumento del tamaño de grano con 1 hora de tratamiento no es significativo en comparación con el tamaño de grano calculado a partir de una imagen SEM de una muestra 3Y-TZP antes del tratamiento (figura 3.1.2). Un dopaje durante 5 horas a 1400°C dobla el tamaño de grano hasta cerca de 0,9µm. El tratamiento de 10 horas produce un crecimiento de los granos hasta 1,2 µm. La temperatura del tratamiento también influye en el tamaño de grano del material: después de un tratamiento a 1500°C durante una hora los granos miden 1,2µm. La muestra dopada durante 48 horas a 1300°C presenta un tamaño medio de grano cerca de 1µm (figura 3.1.4(c)), así pues dopar durante un tiempo tan largo con una temperatura 150°C más baja que la de sinterización llega a un crecimiento importante de los granos.





**Figura 3.1.4:** imágenes SEM (a) microestructura de la 3Y-TZP después de la sinterización a 1450°C durante 2h con un tamaño de grano medio de 300nm, (b) microestructura de la 3Y-TZP después de la sinterización a 1450°C y de un tratamiento con ceria de 1h a 1450°C con un tamaño de grano medio de 330nm, (c) microestructura de la 3Y-TZP dopada 48h a 1300°C, el tamaño medio de granos es cerca de 1μm

Utilizando un programa de análisis de imagen se calculó las distribuciones del tamaño de los granos en el material con y sin dopaje de las micrografías SEM de la figura 3.1.4 (a) y (b). Estos histogramas se pueden ver en la figura 3.1.5.



**Figura 3.1.4:** distribución del tamaño de granos: (a) 3Y-TZP dopado 1h a 1400°C con ceria (b) 3Y-TZP no dopado



La mayoría de los granos en la muestra dopada 1 hora con ceria a 1400°C tienen un tamaño entre 200nm y 380nm, el valor de tamaño medio es de 300nm con una desviación estándar de 133nm. La muestra no dopada presenta una distribución de granos entre 160nm y 340nm, el valor de tamaño medio es de 280nm con una desviación estándar de 126nm. Así, se puede verificar que el tamaño de grano aumenta con un dopaje de la superficie.

### 3.2. EDS

La técnica de EDS permitió analizar la superficie del material para observar la homogeneidad de la composición. La tabla 3.2.1 muestra los valores medios del porcentaje de Ce en la superficie de las muestras medidas en el centro del disco para cada tratamiento térmico.

Condición de sinterización (h, °C)	% en peso medio de CeO <sub>2</sub>
1h 1400°C	~0%
5h 1400°C	~2%
10h 1400°C	~10%
48h 1300°C	~16%

Tabla 3.2.1: porcentaje de Ce en peso en la superficie del material después del tratamiento de dopaje, valores medios medidos por EDS

El material dopado durante 1 hora con ceria presenta un porcentaje de Ce en la superficie demasiado bajo para medirlo con la técnica EDS. El porcentaje de Ce en la superficie aumenta con el tiempo del tratamiento con CeO<sub>2</sub> a 1400°C. La muestra dopada durante 48 horas a 1300°C presenta un porcentaje más elevado que todas las otras muestras, es decir que dopar durante un tiempo largo (aunque sea a temperatura baja) permite aumentar claramente el porcentaje de Ce en la superficie.

### 3.3. Microsonda

El perfil de difusión y el coeficiente de difusión de cada condición de tratamiento fueron estimados por microsonda. Esto se midió para secciones transversales pulidas con sílica coloidal de material tratado con ceria.

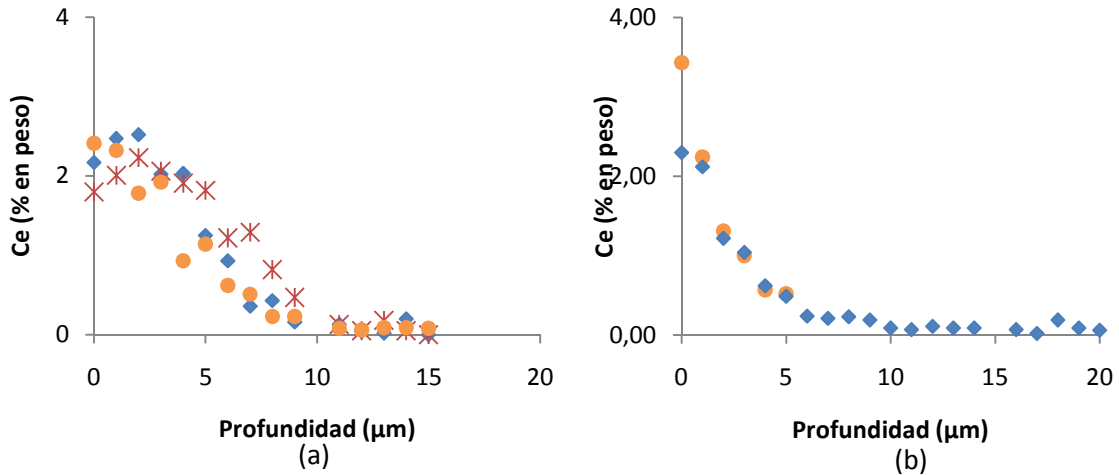


Figura 3.3.1: perfil de difusión del ceria en el material medido por microsonda para varias muestras de 3Y-TZP dopadas (a) 5 horas a 1400°C, (b) 10 horas a 1400°C

Utilizando los perfiles de profundidad medidos con la microsonda para el elemento Ce, es posible estimar el coeficiente de difusión de Ce en la circona 3Y-TZP. La segunda ley de Fick permite calcular el coeficiente de difusión a partir de la concentración en función de la profundidad. Se usó la siguiente expresión para la estimación de dicho coeficiente a partir de los resultados experimentales <sup>[39]</sup>:

$$\frac{C(x)}{C_0} = \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{eff}t}\right) \quad (3.1)$$

Donde  $C(x)$  es la concentración en función de la profundidad  $x$ ,  $C_0$  la concentración para  $x=0$ ,  $D_{eff}$  el coeficiente efectivo de difusión y  $t$  el tiempo durante el cual el soluto penetra en el material. Se puede representar la evolución del logaritmo de  $C(x)/C_0$  con la profundidad al cuadrado y calcular la pendiente de la recta para determinar el coeficiente  $D_{eff}$ . La figura 3.3.2 muestra este análisis hecho con las medidas de microsonda de las muestras tratadas 5 horas y 10 horas a 1400°C con ceria



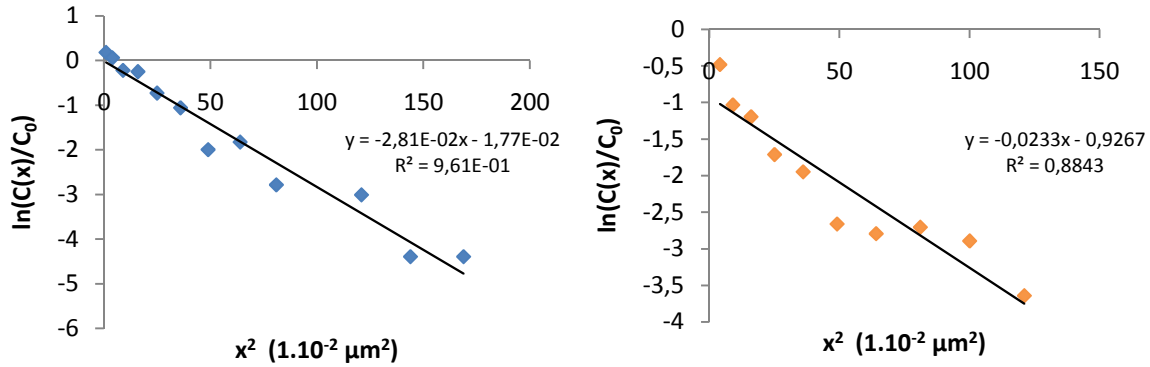


Figura 3.3.2: representación logarítmica de la evolución de  $C(x)/C_0$  en función de la profundidad cuadrada para una muestra (a) dopada 5 horas con ceria a 1400°C (b) dopada 10 horas con ceria a 1400°C. La ecuación de la línea de tendencia permite el cálculo de  $D_{eff}$

El coeficiente de difusión efectivo del Ce en 3Y-TZP a 1400°C durante estimado es  $5.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ( $\pm 1.10^{-12}$ ). Esto es mayor que lo medido por Menvie et al. <sup>[39]</sup> en 8YSZ (cerca de  $1.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  a la misma temperatura de difusión), es debido a que su material tenía un tamaño de grano de  $5\mu\text{m}$ , mucho mayor que el material de base usado aquí ( $0.3\mu\text{m}$ ). Por lo tanto, en nuestro material la contribución de la difusión en bordes de granos (*grain boundary diffusion*) es superior, este mecanismo es más importante que la difusión a través del volumen (bulk). Ambos mecanismos de difusión se relacionan para producir un coeficiente de difusión efectivo definido mediante la fórmula de Hart <sup>[39]</sup>:

$$D_{eff} = f \cdot \alpha \cdot D_{gb} + (1 - f)D_b \quad (3.2)$$

Donde  $D_{gb}$  es el coeficiente de difusión en bordes de granos,  $D_b$  es el coeficiente de difusión en volumen,  $\alpha$  es un factor de segregación adimensional,  $f$  es la fracción de sitios atómicos localizados en los bordes de granos. Se puede calcular  $f$  con la expresión  $f=3\delta/\Phi$  donde  $\Phi$  es el tamaño de grano y  $\delta$  es el ancho de los bordes de granos (convencionalmente tomado como  $\delta=1\text{nm}$ ). Menvie et al. <sup>[39]</sup> utilizaron  $f=6.10^{-4}$ , así que podemos estimar el valor de  $f$  para nuestro material como  $f=0,0006 \times 5/0,3=0,01$ . Este valor de  $f$  hace que la contribución del coeficiente  $D_b$  sea despreciable en la expresión de Hart. Utilizando el valor del coeficiente de difusión calculado anteriormente, es posible obtener el perfil de difusión teórico.

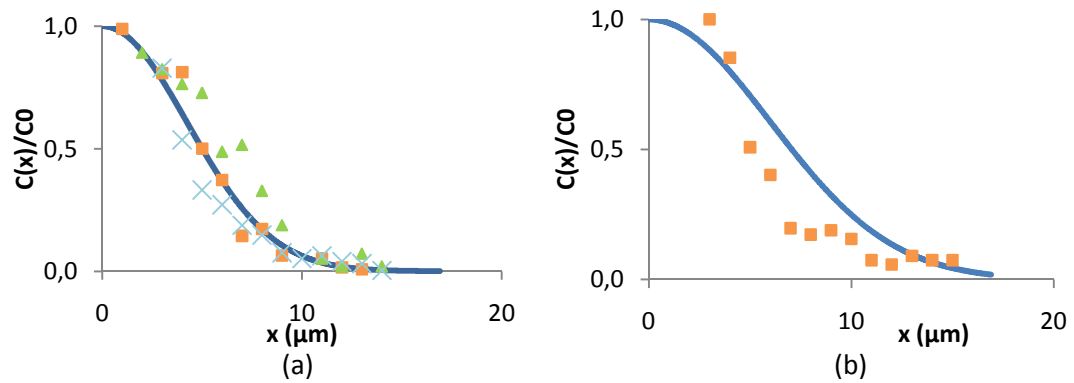


Figura 3.3.3: perfiles de difusión teóricos de la ceria en la circona 3Y-TZP utilizando  $D_{\text{eff}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  comparados con los perfiles de difusión de varias muestras dopadas durante (a) 5 horas a 1400°C (b) 10 horas a 1400°C

La figura 3.3.3 muestra la comparación entre los perfiles medidos de Ce y unos perfiles calculados a partir del valor del coeficiente de difusión estimado ( $D_{\text{eff}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Los perfiles experimentales concuerdan con los calculados, así que la profundidad de dopaje es cerca de  $5 \mu\text{m}$ . Tal como se puede ver en los dos gráficos, la profundidad de difusión del Ce es más importante con un tratamiento de 10 horas (superior a  $10 \mu\text{m}$ ). Hace falta tener en cuenta límite de detección de la microsonda, no se puede medir porcentajes inferiores a 0,1% en peso, sin embargo este valor no es significativo en comparación con el porcentaje mínimo de Ce calculado de 0,9%. Entonces los resultados obtenidos están explotables y la profundidad de difusión aumenta con el tiempo de tratamiento.



### 3.4. Rayos X

Las figuras siguientes presentan los espectros de muestras degradadas para cada condición (1h, 5h, 10h) y para los tres experimentos (ángulo rasante 1° y ángulo de 17° realizados en ENSM y configuración simétrica en la UPC). En la configuración de ángulo rasante, el ángulo de incidencia se mantiene fijo, mientras que el detector es el que se mueve. Si se utiliza un ángulo incidente pequeño, la profundidad de penetración del rayo es menor y la penetración de los rayos X es muy pequeña, por tanto analizamos solamente una zona muy próxima a la superficie. Se puede estimar la profundidad de penetración,  $z$ , mediante el coeficiente de absorción  $\mu$  <sup>[40]</sup>:

$$z \approx \frac{1}{\mu} \sin(\alpha) \quad (3.2)$$

La tabla 3.4.1 presenta las profundidades de penetración estimadas con esta fórmula para cada ángulo de estudio, usando un valor de densidad teórica  $\rho = 6,06 \text{ g.cm}^{-3}$ :

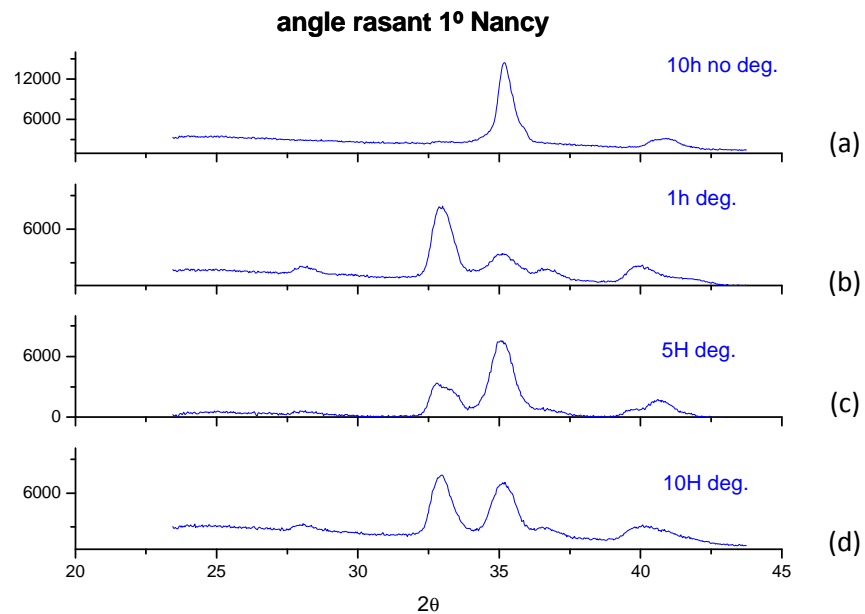
	<b>CoK<sub>α</sub></b>	<b>CuK<sub>α</sub></b>
<b><math>\mu/\rho \text{ (cm}^{-2}.\text{g}^{-1})</math></b>	156,21	104,13
<b><math>z \text{ (}\mu\text{m)} \text{ ángulo rasante } 1^\circ</math></b>	0,19	0,28
<b><math>z \text{ (}\mu\text{m)} \text{ ángulo rasante } 17^\circ</math></b>	3,11	4,67

Tabla 3.4.1: coeficiente de absorción en ZrO<sub>2</sub> y profundidades de penetración asociadas para cada tipo de radiación <sup>[40]</sup>

En la tabla, se puede apreciar la diferencia entre los dos experimentos de ángulos rasantes que se hicieron en ENSM (figura 3.4.1 y figura 3.4.2). Se hizo un experimento a ángulo incidente de 1°, y otro a 17°. Los espectros obtenidos para las muestras en el primer experimento muestran un pico monoclinico mayor, lo que se explica por la menor penetración del rayo bajo un ángulo rasante de 1°. Puesto que la capa superficial degradada tiene un espesor pequeño, la difracción a ángulo rasante de 1° solamente afecta a la capa degradada, es decir, donde está la fase monoclinica, mientras que la en el experimento con ángulo de 17° la zona difractada incluye también material no degradado situado por debajo de la capa degradada.

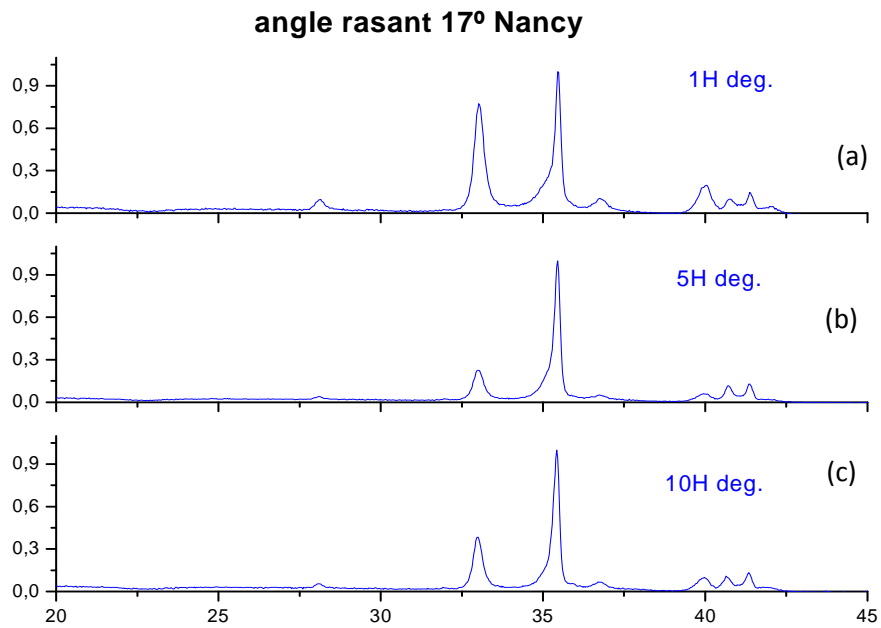
Los espectros obtenidos en ENSM fueron obtenidos a partir de una radiación K<sub>α</sub> de cobalto mientras que los de la UPC fueron obtenidos a partir de una radiación de cobre. El coeficiente de absorción de la radiación de cobalto es mayor que el del cobre, así que la penetración es mayor en los experimentos realizados en la UPC. La radiación de cobalto (K<sub>α</sub>=1,79Å) y la de cobre (K<sub>α</sub>=1,54Å) producen espectros desplazados el uno del otro. Por ejemplo, el pico tetragonal utilizado para la estimación de fase monoclinica (eq.2.1) está

cerca de  $2\theta = 30^\circ$  para la radiación de cobre y cerca de  $2\theta = 35^\circ$  para la de cobalto. Como se puede ver en la comparación de las figuras del experimento con  $\text{CoK}_\alpha$  realizado en ENSM, la configuración de  $1^\circ$  tiene una resolución y un background más altos que el setup de  $17^\circ$  debido a que el ángulo de incidencia es tan pequeño que hay radiación reflejada en la superficie.

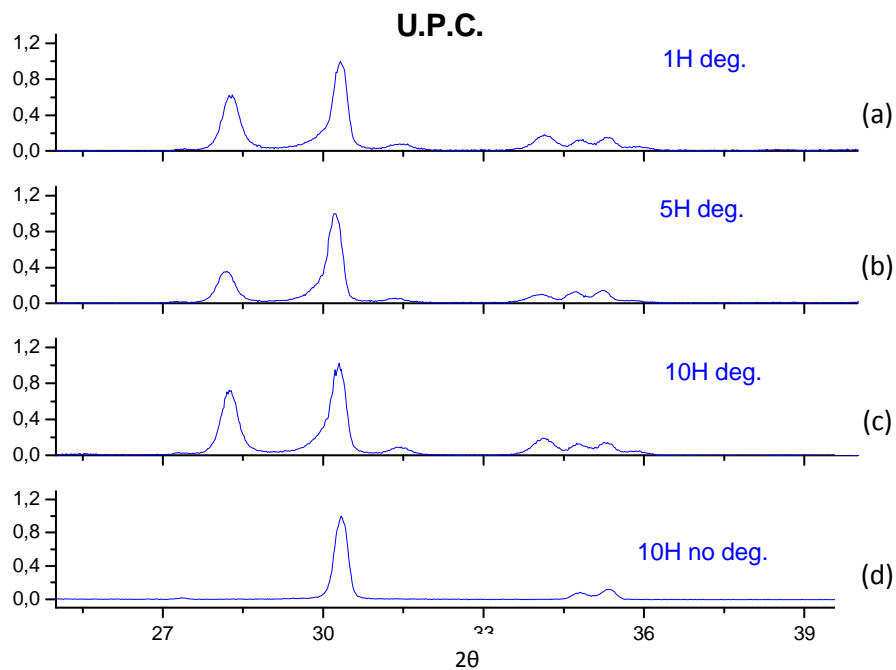


**Figura 3.4.1: espectros de rayos X para cada condición (a) 1 hora sin degradación, (b) 1 hora con degradación, (c) 5 horas con degradación, (d) 10 horas con degradación. Se utilizó un ángulo rasante de  $1^\circ$  con una radiación de cobalto (Co)**





**Figura 3.4.2:** espectros de rayos X para cada condición (a) 1 hora degradada, (b) 5 horas con degradación, (c) 10 horas con degradación. Se utilizó un ángulo rasante de 17° con una radiación de cobalto (Co)



**Figura 3.4.3:** espectros de rayos X para cada condición (a) 1 hora con degradación, (b) 5 horas con degradación, (c) 10 horas con degradación, (d) 10 horas sin degradación. Se utilizó un ángulo rasante de 17° con una radiación de cobre (Cu)



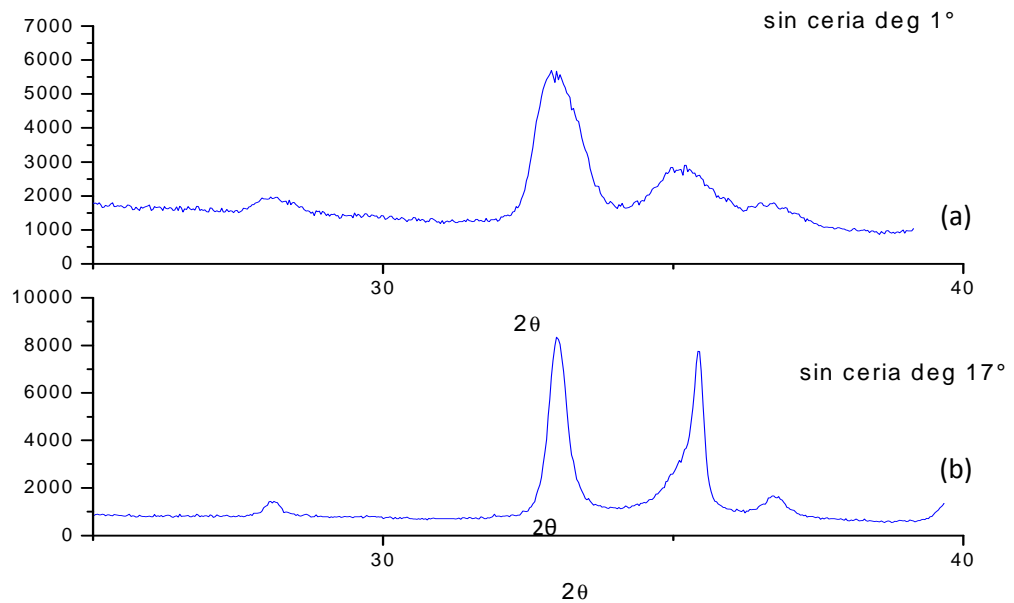


Figura 3.4.4: espectros de rayos X de una muestra sinterizada sin ceria con (a) un ángulo rasante  $1^\circ$ , (b) un ángulo rasante  $17^\circ$

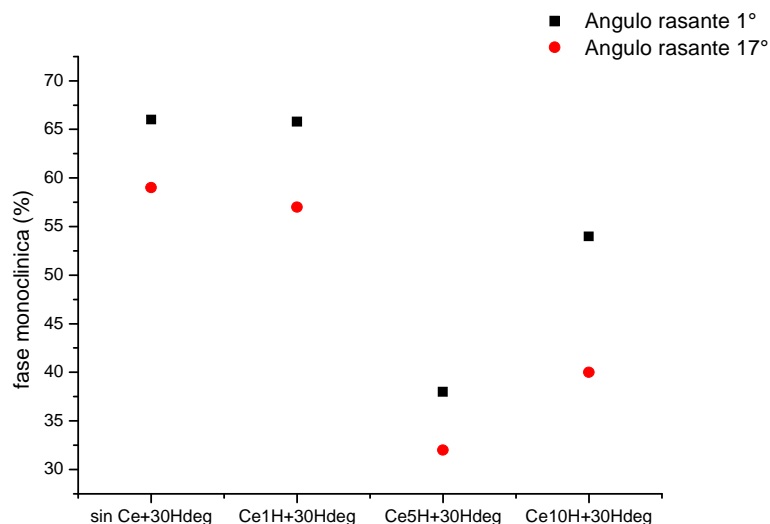
En cada espectro se observan varios picos, cada uno es representativo de una fase en particular. Tal como se puede ver en las figuras 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 y 3.4.4, los dos picos situados a  $2\theta = 28,2^\circ$  y  $2\theta = 31,5^\circ$  en los espectros de cobre de la UPC (es de cir a  $32,8^\circ$  y  $36,7^\circ$  en los espectros de cobalto de ENSM) son los picos monoclinicos. El pico tetragonal aparece a  $2\theta = 30,2^\circ$  en los espectros de la UPC ( $35,2^\circ$  en los d e ENSM. Se calculó con Origin8 el área debajo de cada pico para determinar el porcentaje de cada fase.

La tabla 3.4.2 presenta los porcentajes de cada fase calculados para cada condición de tratamiento y de degradación y cada ángulo de estudio. La figura 3.4.5 compara los valores de porcentaje para cada condición de tratamiento para los dos tipos de ángulos rasantes.

muestras	1º pico (monoclínico)	2º pico (tetragonal)	3º pico (monoclínico)	% de fase monoclínica
U.P.C. 1H degr.	0.411	0.46414	0.0742	51.1
U.P.C. 5H degr.	0.2366	0.493	0.039	35.9
U.P.C. 10H degr.	0.446	0.5	0.0792	51.2
U.P.C. 10H no degr.	-	-	-	0
ENSM 1H degr. $17^\circ$	0.4613	0.28179	0.0668	65.2
ENSM 5H degr. $17^\circ$	0.1347	0.3189	0.02698	33.6
ENSM 10H degr. $17^\circ$	0.195	0.3358	0.0366	40.8
ENSM 1H degr. $1^\circ$	8839	6145	3017	65.8
ENSM 5H degr. $1^\circ$	3619	8112	711	34.8
ENSM 10H degr. $1^\circ$	10037	9331	3684	59.5
ENSM 10H no degr. $1^\circ$	--	--	--	0
ENSM sin ceria degr. $1^\circ$	4076	2404	634	66,2
ENSM sin ceria degr. $17^\circ$	3291	2855	793	58,9

Tabla 3.4. 2: porcentajes de fase monoclinica calculados a partir de los picos presente en los espectros de rayos X





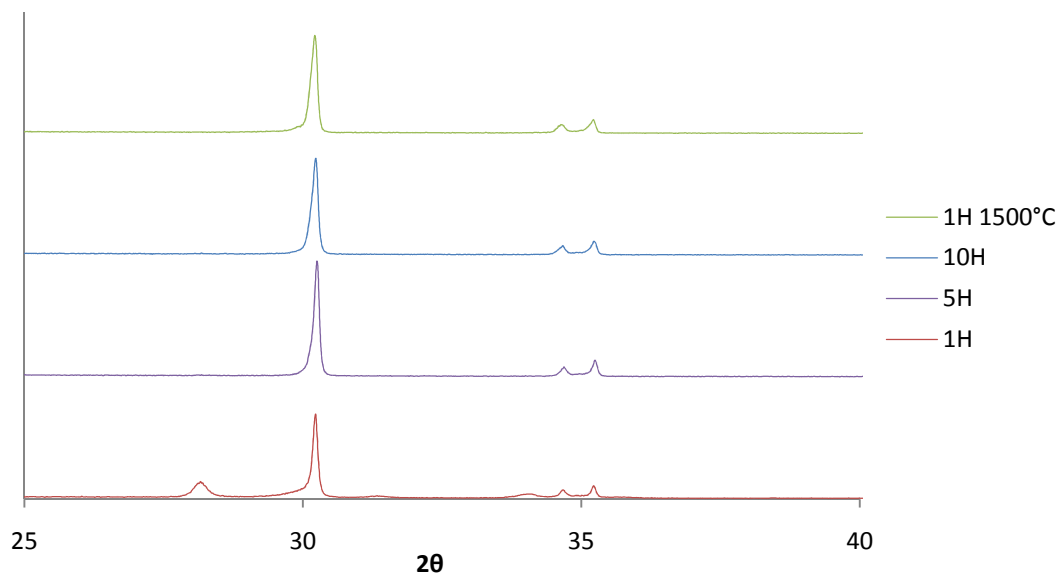
**Figura 3.4.5: evolución del porcentaje de fase monoclinica con el tiempo de dopaje con ceria con dos ángulos de estudios. Cada punto corresponde a un espectro DRX de ángulo rasante tomado en la Universidad de Nancy.**

Antes de degradar las muestras el porcentaje de fase monoclinica es despreciable como lo muestra la ausencia de picos monoclinicos en los espectros de la muestra dopada durante 10 horas no degradada (figuras 3.4.1 y 3.4.3). Los picos monoclinicos en los espectros de las muestras no dopadas con ceria después de la degradación (figura 3.4.5) son mayores que los picos monoclinicos de los espectros de muestras dopadas (figura 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3). La cantidad de fase monoclinica es más importante que la de fase tetragonal (alrededor de 66% de fase monoclinica calculado con un ángulo rasante de 1°) en las muestras no dopadas y degradadas, mientras que las muestras dopadas y degradadas durante los mismos tiempos presentan un porcentaje de fase monoclinica menor. La disminución del porcentaje final de fase monoclinica después de la degradación en las muestras sometidas a un mayor tiempo de tratamiento con ceria muestra la eficiencia del dopaje con ceria de la circona 3Y-TZP.

En la figura 3.4.5 se ve que el porcentaje de fase monoclinica calculado con un ángulo rasante de 1° es cerca de 66% en la muestra dopada 1 hora, de 35% en la muestra dopada 5 horas y de 60% después de un dopaje de 10 horas. Por consiguiente, el material tratado 5 horas es más resistente a la degradación que el tratado 1 hora o sin tratamiento con ceria, pero en el caso del tratamiento a 10 horas el comportamiento se invierte y el material es menos resistente que después del tratamiento de 5 horas. Se puede explicar este fenómeno por un crecimiento demasiado importante de los granos con el tiempo. Así el efecto del aumento del tamaño de los granos con el tiempo de tratamiento en la transformación de fase tetragonal a monoclinica del material (mayor degradación) compite con el efecto de protección contra esta misma transformación debido al dopaje con ceria.

Los resultados indican que el tratamiento de 5 horas es donde el compromiso entre estos dos fenómenos produce los mejores resultados.

Con el fin de corroborar estos resultados se hicieron otros estudios de rayos X. La figura 3.4.6 presenta los espectros de rayos X de las muestras dopadas con ceria 1 hora, 5 horas y 10 horas a 1400°C y 1 hora a 1500°C. La figura 3.4.7 permite comparar los espectros de rayos X de las muestras tratadas 5 horas sin ceria en el horno tubular a 1400°C antes de la degradación y después de la degradación.



**Figura 3.4.6: espectros de rayos X de unas muestras dopadas con  $\text{CeO}_2$  durante 1 hora, 5 horas, 10 horas a 1400°C y 1 hora a 1500°C. Todas las muestras fueron posteriormente degradadas 1 hora en vapor de agua a 131°C**



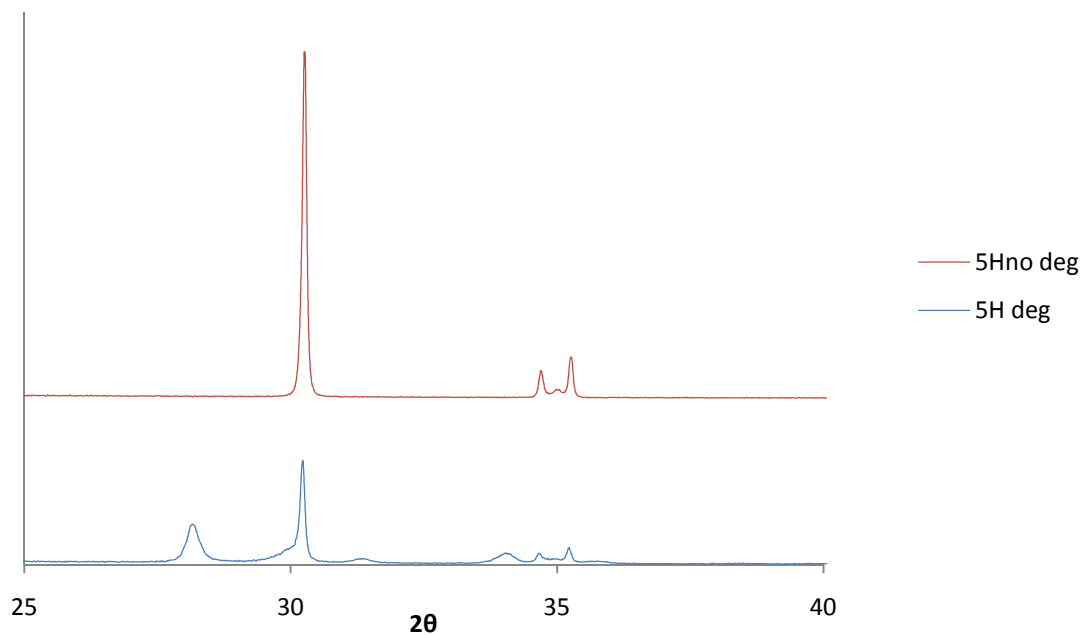


Figura 3.4.7: espectros de rayos X de las muestras tratadas 5 horas sin ceria a 1400°C

Tal como se puede ver en la figura 3.4.6, las muestras dopadas 5 horas y 10 horas con ceria a 1400°C degradadas 30 horas a 131°C no presentan fase monoclinica mientras que la muestra dopada 1 hora con ceria a 1400°C y degradada en las mismas condiciones presenta un porcentaje de fase monoclinica de 24,7% (ver tabla 3.4.3). Entonces el tiempo de tratamiento influye claramente en la cantidad de fase monoclinica durante la degradación. De la misma manera la muestra dopada 1 hora con ceria a 1500°C no presenta ninguna traza de fase monoclinica después del tratamiento de degradación, es decir que la temperatura de tratamiento influye también sobre el desarrollo de la fase monoclinica en el material durante la degradación.

Al comparar el espectro de rayos X de la muestra tratada 5 horas a 1400°C sin ceria con los espectros de la muestra dopada 5 horas con ceria a 1400°C se observa que el dopaje con ceria impide el desarrollo de la fase monoclinica en el material durante la degradación. Se puede verificar la ausencia de fase monoclinica en el material tratado 5 horas a 1400°C antes de la degradación en la figura 3.4.7 donde no aparece ningún pico monoclinico en el espectro de la muestra no degradada.

La tabla 3.4.3 presenta los cálculos del porcentaje de fase monoclinica en el material para cada tratamiento. Cada porcentaje fue calculado a partir del área de cada pico en los espectros de rayos X de cada muestra.

<b>Muestras</b>	<b>1º pico (monoclínico)</b>	<b>2º pico (tetragonal)</b>	<b>3º pico (monoclínico)</b>	<b>% de fase monoclínica</b>
<b>1H CeO<sub>2</sub> 1400°C deg</b>	9,266	28,269	-	24,688
<b>5H CeO<sub>2</sub> 1400°C deg</b>	-	39,192	-	-
<b>10H CeO<sub>2</sub> 1400°C deg</b>	-	38,422	-	-
<b>1H CeO<sub>2</sub> 1500°C deg</b>	-	39,532	-	-
<b>5H 1400°C deg</b>	16,399	21,599	-	43,158
<b>5H 1400°C no deg</b>	-	66,456	-	-

Tabla 3.4.3: porcentajes de fase monoclínica calculados a partir de los picos de los espectros de rayos X

El aumento del tiempo de tratamiento a 1400°C permite desacelerar la aparición de fase monoclínica durante los tratamientos de degradación. También se ha puesto de manifiesto que el aumento de la temperatura durante un tratamiento de dopaje de una hora también protege al material frente a la degradación hidrotérmica. En concreto, el dopaje con ceria durante un tiempo superior a 1 hora impide la transformación de tetragonal a monoclínica durante una degradación hidrotérmica de 30 horas a 131°C.



### 3.5. Indentación y nanoindentación

Las figuras 3.5.1 y 3.5.2 muestran los resultados de la nanoindentación, estos dos experimentos permiten calcular el módulo elástico y la dureza del material.

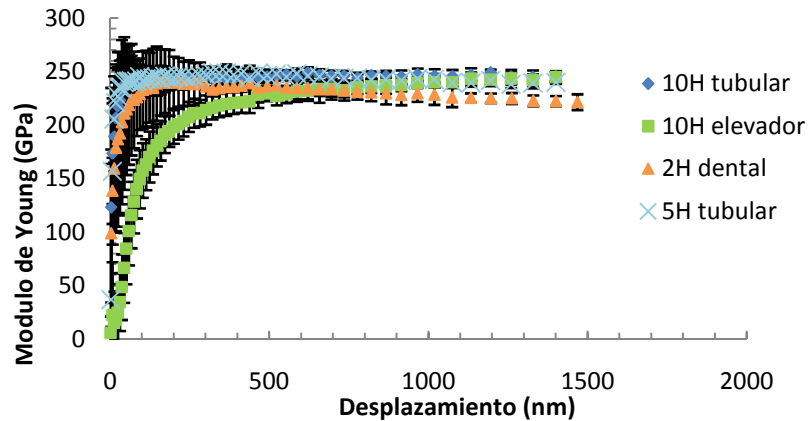


Figura 3.5.1: evolución del módulo elástico E en función del desplazamiento por la superficie obtenida por nanoindentación por varias condiciones experimentales

Tal como se puede ver en la figura 3.5.1, se observa un módulo de Young entre 220GPa y 250GPa verificando el valor teórico de 220GPa <sup>[5,11]</sup> para el material 3Y-TZP. Aunque los valores obtenidos en los diferentes experimentos son valores similares, existe una diferencia entre los resultados debida a los varios hornos utilizados para este experimento (un horno elevador Energon S.L tipo HEC-14, un horno dental Vita tipo Zyrcomat-T y un horno tubular Hobersal tipo ST-18). Así, existe una variación de las condiciones experimentales, es decir que las atmosferas están diferentes durante el experimento según el tipo de horno (el horno tubular está abierto mientras que el horno dental está cerrado).

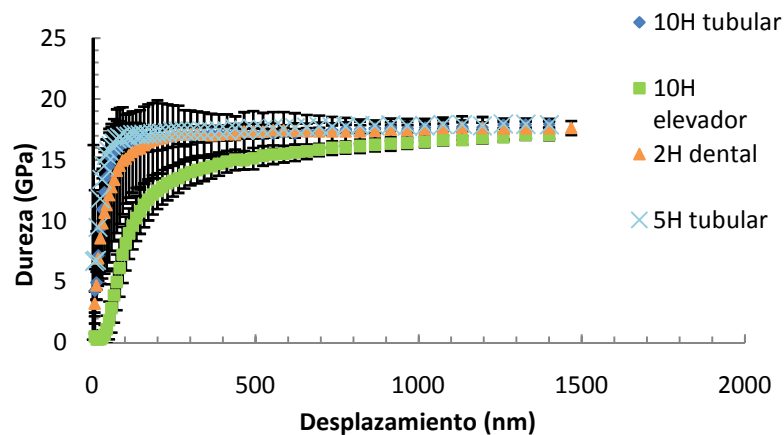


Figura 3.5.2: evolución de la dureza en función del desplazamiento por la superficie obtenida por nanoindentación por varias condiciones experimentales

Tal como se puede ver en la figura 3.5.2, la dureza Berkovich del material aparece cerca de 16GPa. De la misma manera que para los cálculos del módulo E, la desviación de resultados es debida a los hornos diferentes utilizados.

No sólo se usó la nanoindentación sino también la indentación para calcular la dureza y la tenacidad como muestra la tabla 3.5.1.

	Dureza $H_v$ (GPa)	Tenacidad $K_{Ic}$ (Mpa. $\sqrt{m}$ )
<b>Muestra 5H</b>	11,897	4,88
<b>Muestra 10H</b>	11,397	5,07

**Tabla 3.5.1:** valores medios de la dureza y de la tenacidad de las muestras dopadas 5h y 10h a 1400°C con ceria calculadas gracias a los resultados del experimento de indentación

Utilizando el método descrito en la parte 2.5, fue posible calcular los valores medios de la dureza y de la tenacidad del material para diferentes condiciones de tratamiento con ceria a 1400°C (5 horas y 10 horas). Los valores de dureza Vickers obtenidos se acercan al valor teórico 12GPa <sup>[5,11]</sup>. Se observa un aumento de la tenacidad y una disminución de la dureza con el tiempo de sinterización con ceria. Entonces, el aumento del tamaño de granos debido al aumento del tiempo de tratamiento es una causa del crecimiento de la tenacidad y de la disminución de la dureza, como ha mostrado K.Tsukuma et al. <sup>[18]</sup> en las investigaciones sobre la circonita Ce-TZP (ver parte 1.3).



---

## Conclusiones

---

A partir del estudio del dopaje superficial de la circona 3Y-TZP con ceria durante varios tiempos y temperaturas de tratamiento se pudo caracterizar la influencia de cada parámetro sobre la degradación. Las principales observaciones y conclusiones son las siguientes:

- El tamaño de grano crece con un aumento de la temperatura y del tiempo de tratamiento de dopaje con ceria. Este crecimiento es mayor que realizando el tratamiento sin la presencia de ceria. Concretamente, el material con un tamaño de 300nm antes del tratamiento presenta un crecimiento de los granos hasta un valor medio de tamaño superior a 1µm para el tratamiento de 10 horas con ceria a 1400°C.
- La difusión del Ce en el material está controlada sobre todo por la difusión de borde de grano, la difusión de volumen es despreciable. Se calculó un coeficiente de difusión efectivo de  $5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\pm 1 \cdot 10^{-12})$  con una profundidad de difusión de cerca de 10µm para un tratamiento de 10 horas con ceria a 1400°C. Al aumentar el tiempo de tratamiento crece la profundidad de difusión en el material.
- El porcentaje de Ce en la superficie aumenta con el aumento del tiempo y de la temperatura de tratamiento.
- El dopaje de la superficie con ceria no tiene influencia relevante sobre el módulo elástico, pero sí en la dureza y la tenacidad para el proceso y condiciones de dopaje considerados. Aumentar el tiempo de tratamiento lleva a un crecimiento de la tenacidad a fractura  $K_{IC}$  y a un decrecimiento de la dureza Vickers  $H_V$ .
- Aunque el dopaje de la superficie del 3Y-TZP con ceria influye claramente en su comportamiento a la degradación bajando el porcentaje de fase monoclinica debida a la degradación, la exacta reproducibilidad de los resultados en diferentes hornos indica que existen parámetros no controlados que influyen también en los resultados.

El dopaje con ceria impide el desarrollo de la fase monoclinica en la superficie del material sin afectar de forma importante las propiedades mecánicas del material. Con el fin de mejorar el proceso experimental de este proyecto es importante estandarizar los experimentos (sobre todo el proceso de compactación uniaxial del polvo  $\text{CeO}_2$ ) para obtener mejores resultados.





# Coste económico e impacto medioambiental

## Coste económico

El principal coste fue material fungible (pasta de diamante y silica coloideal) para pulir las muestras. A continuación se presenta una estimación del coste total:

producto	cantidad	precio total para cada producto
polvo 3YTZP <i>Tosoh</i>	2 barras x 40g = 80g	9,336
baquelita de embutición <i>Struers</i>	≈ 8	0,02624
polvo de CeO <sub>2</sub>	1,9 kg	
lubricante <i>Amplex</i>	2 litro	97,266
pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives W607 30μm</i>	1 litro	109,475
pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives W607 6μm</i>	0,4 litro	37,004
pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives W607 3μm</i>	0,4 litro	37,004
suspensión Colloidal Silica <i>Buehler Mastermat 2</i>	0,8 litro	150,4336842
pañó azul <i>Struers MD-DAC</i>	1	19,2
sesión de SEM	8 horas	240
sesión de microsondas	2 horas	98

material	tiempo de utilización	precio total
balanza	2h	10
cortadora	1h	10
pulidora	15h	150
encastradora	1h	10
microscopia óptica	25h	500
durómetro Franck	3h	30

horarios personal especializado (5 meses)		
ingeniero senior	150h	4500
técnicos de laboratorio	60h	1500
<b>precio total</b>		<b>7507,744924</b>

## Impacto medioambiental

El principal impacto medioambiental es el uso de agua durante el proceso de pulido y de corriente eléctrica durante el proceso de sinterización. El horno de la marca Hobersal usa a veces puntualmente corriente hasta 10A para aumentar y mantener la temperatura durante el proceso de sinterización. Éste uso era intrínseco a la necesaria utilización del horno.

---

# Agradecimientos

---

En primer lugar quisiera agradecer a Marc J. Anglada, el director de este proyecto final de carrera, por la oportunidad que me ha dado de trabajar en este proyecto.

Quisiera dar las gracias a Fernando Garcia Marro que me ha ayudado a lo largo del proyecto. Muchas gracias para presentarme el tema de este proyecto, para ayudarme en las búsquedas de documentación y en todos los experimentos, para su paciencia en la corrección de la memoria.

También, quiero dar las gracias a Jorge Antonio Valle que me ha ayudado en la primera parte del proyecto sobre la preparación de las muestras.

Gracias a Francesc Heredero por su tiempo y su disponibilidad cuando necesitaba ayuda.

Muchas gracias a toda la gente del laboratorio de fatiga y fractura de la ETSEIB por la ayuda y la disponibilidad que me han proporcionado, por la buena atmosfera que existe permitiendo trabajar en condiciones muy agradables.





## Bibliografía

- [1] M.Arin, G.Goller, J.Vleugels, K.Vanmeensel (2008) "Production and Characterization of  $ZrO_2$  Ceramics and Composites to be used for Hip Prothesis", *Journal of Material Science* 43 pp 1599-1611
- [2] S.Deville, J.Chevalier, L.Gremillard (2006) "Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia", *Biomaterials* 27 pp 2186-2192
- [3] J.Chevalier, L.Gremillard, S.Deville (2007) "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants", *Annual Reviews Material Ressources* 37 pp 1–32
- [4] C.Pecharroman, J.F.Bartolomé, J.Requena, J.S.Moya, S.Deville, J.Chevalier, G.Fantozzi, R.Torrecillas (2003) "Percolative Mechanism of Aging in Zirconia-Containing Ceramics for Medical Applications", *Advance Material* 15 (6) pp 507-511
- [5] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle (2000) "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *Journal of the American ceramic society*, 83 (3) pp 461-487
- [6] J.Robert Kelly, I. Denry (2008) "Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview", *Dental Materials* 24 pp 289-298
- [7] Y. Mahiat (2006) "La zircone: cette méconnue", *Stratégie Prothétique février 2006*, vol.6, n°1
- [8] G. Balart Giró (2008) "Estabilitat tèrmica en aire de 3Y-TZP nitrurada superficialment", *Memoria del proyecto de fin de carrera*
- [9] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi (2002) "Influence de la microstructure sur le vieillissement in vivo de la zircone utilisée en orthopédie", Groupe d'Etude de Metallurgie Physique et de Physique des Matériaux, INSA Lyon, *Matériaux 2002*
- [10] J.Valle, Y.Gaillard, E.Jiménez-Piqué, M.Anglada "Nitridation of 3Y-TZP to avoid hydrothermal degradation"
- [11] C.Zhao, J.Vleugels, L.Vandepere, B.Basu, O.Van Der Biest (1998) "Y-TZP/Ce-TZP Functionally Graded Composite", *Journal of Materials Science Letters* 17 pp 1453-1455
- [12] T.Sato, S.Ohtaki, T.Endo, M.Shimada (1986) "Improvement of Thermal Stability of Yttri-



Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Doping  $\text{CeO}_2$  on the Surface”, *Journal of Materials Science Letters* 5 pp 1140-1142

[13] T.Kosmač, C.Oblak, P.Jevnikar, N.Fundunk, L.Marion (2000) “Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics”, *J. Biomed. Mater. Res. (Apple Biomater)* 53 pp 304-313

[14] L.Hong-Yang, C.San-Yuan (1987) “Low Temperature Aging of t- $\text{ZrO}_2$  Polycrystal with 3%mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ”, *Journal of American Ceramics Society* 70 (8) pp 537-541

[15] F.F.Lange, G.L.Dunlop, B.I.Davis (1986) “Degradation during aging of transformation-toughened  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  materials at 250°C”, *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (3) 237-40

[16] I. Dentry, J. Robert Kelly (2008) “State of the art of zirconia for dental applications”, *Dental materials* 24 pp 299-307

[17] G.Gritzner, P.Steger (1993) “ $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ -Doped  $\text{ZrO}_2$  Ceramics from Coprecipitated Oxalate Precursors”, *Journal of the European Ceramic Society* 12 pp 461-466

[18] K.Tsukuma, M.Shimada (1985) “Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of  $\text{CeO}_2$ -Stabilized Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Polycrystals (Ce-TZP)”, *Journal of Materials Science* 20 pp 1178-1184

[19] S.G.Huang, J.Vleugels, L.Li, O.Van der Biest, P.L.Wang (2005) “Composition Design and Mechanical Properties of Mixed (Ce,Y)-TZP Ceramics obtained from Coated Starting Powders”, *Journal of the European Ceramic Society* 25 pp 3109-3115

[20] J.G.Duh, H.T.Dai, B.S.Chiou (1988) “Sintering, Microstructure, Hardness and Fracture Toughness Behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ”, *Journal of American Ceramic Society* 71 (10) pp 813-819

[21] J.D.Lin, J.G.Duh (2002) “Correlation of Mechanical Properties and Composition in Tetragonal  $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  Ceramic System”, *Materials Chemistry and Physics* 78 pp 246-252

[22] Y.Gaillard, E.Jiménez-Piqué, F.Soldera, F.Mücklich, M.Anglada (2008) “Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation”, *Acta Materialia* 56 4206-4216

- [23] H.Schubert, F.Frey (2005) "Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations", *Journal of the European Ceramic Society* 25 pp 1597-1602
- [24] Mahyar S. Dadkhah, D.B. Marshall, W.L. Morris, B.N. Cox, "Direct measurement of transformation zone strain in toughened zirconia", *Rockwell Science Center Thousand Oaks, California*.
- [25] S.Lawson (1995) "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 15 pp 485-502
- [26] T.Sato, S.Ohtaki, T.Fukushima, T.Endo, M.Shimada (1987) "Mechanical Properties and Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals with Diffused Ceria in the Surface", *Material Research Society Symp. Proc. Vol. 78 pp 147-154*
- [27] P.J.Whalen, F.Reidinger, R.F.Antrim (1989) "Prevention of low-temperature surface transformation by surface recrystallization in yttria-doped tetragonal zirconia", *Journal of American Ceramic Society* 72 (2) pp 319-321
- [28] J.Chevalier, B.Cales, J.M.Drouin (1999) "Low temperature aging of Y-TZP ceramics", *Journal of American Ceramic Society* 82 (8) pp 2150-2154
- [29] M.C.Reséndiz Gonzalez, J.Castrellon-Urbe (2005) "Microscopio de fuerza atómica", *Encuentro de Investigación de Ingeniería Eléctrica*
- [30] K.Niihara (1983) "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics", *Journal of Materials Science Letters* 2 pp 221-223
- [31] Z.Ayadi "cours de rhéologie et mise en forme", EEIGM
- [32] K.Kobayashi, H.kuwajima, T. Masaki (1981) "Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after aging", *Solid State Ionics* 3-4 pp 489-493
- [33] B.D.Cullity (1978) "Elements of X-Ray Diffraction" 2nd Ed. Addison-Wesley (Appendix 3)
- [34] web del laboratorio de microsonda de IFREMER (geociencias del mar): <http://www.ifremer.fr/drogm/Cnrs/Microson/>
- [35] J.L.Hay, G.M.Pharr (1999) "Instrumented indentation testing" *Journal of Material*



*Resources* 14 p292

[36] W.C.Oliver, G.M.Pharr (2004) "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, advances in understanding and refinements to methodology" *Journal of Material Resources* 19 (3)

[37] W.C.Oliver, G.M.Pharr (1992) "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments" *Journal of Material Resources* 7 (6)

[38] Veeco Instruments Inc. (2003) "SPM training notebook, 004-130-000 (standard), 004-130-100 (cleanroom)", *Revision E pp 8-10*

[39] V.Menvie Bekale, A.M.Huntz, C.Legros, G.Sattonnay, F.Jomard (2008) "Impurity diffusion of cerium and gadolinium in single- and polycrystalline yttria-stabilized zirconia", *Philosophical Magazine* 88 (1) pp1-19

[40] R.Fillit, P.Homerin, J.Schafer, H.Bruyas, F.Thevenot (1987) "Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics", *Journal of Materials Science* 22 pp 3566-3570